



AGRICULTURAL RESEARCH INSTITUTE

PUBLISHED







# BEILSTEINS HANDBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE

**VIERTE AUFLAGE**

DIE LITERATUR BIS 1. JANUAR 1910 UMFASSEND

HERAUSGEGEBEN VON DER  
DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

BEARBEITET VON  
BERNHARD PRAGER · PAUL JACOBSON †  
PAUL SCHMIDT UND DORA STERN

VIERZEHNTER BAND  
ISOCYCLISCHE REIHE  
OXO-AMINE, AMINO-CARBONSÄUREN  
AMINO-SULFINSÄUREN, AMINO-SULFONSÄUREN

Published and distributed in the Public Interest by Authority of the  
Alien Property Custodian under License No. A-149

Photo-Lithoprint Reproduction  
**EDWARDS BROTHERS, INC.**

PUBLISHERS  
ANN ARBOR, MICHIGAN

1943

**BERLIN**  
**VERLAG VON JULIUS SPRINGER**  
1981

**Mitarbeiter:**

GÜNTHER AMMERLAHN  
GREGOR BRILLANT  
GEORG COHN  
BARUCH GEHL  
GUSTAV HAAS  
FRITZ HÖHN  
KONRAD ILBERG  
KORNELIA LORIA  
ELISABETH MATERNE  
KARL OTT  
OTTO SACHTLEBEN  
MARIE STOJANOVÁ

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.**

**Copyright 1931 by Julius Springer in Berlin.**

**Printed in Germany.**

**Copyright vested in the Alien Property Custodian, 1942, pursuant to law.**

# Inhalt.

## Zweite Abteilung.

### Isocyclische Verbindungen.

(Fortsetzung.)

#### IX. Amine.

(Schluß.)

	Seite		Seite
<b>H. Oxo-amine.</b>		<b>g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-14}O</math></b>	<b>75</b>
<i>1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.</i>		<b>h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-16}O</math></b>	<b>76</b>
<b>a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-2}O</math> (z. B. Aminomenthanone wie Pulegonamin)</b>	<b>1</b>	Monoaminobenzophenone . . . . .	76
<b>b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-4}O</math> (z. B. Limonennitrolanilin, Pinennitrolamin, Aminocampher)</b>	<b>4</b>	-Diaminobenzophenone (z. B. Michlersches Keton, Auramin) . . . . .	87
<b>c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-6}O</math> (z. B. Caryophyllen-nitrolbenzylamin)</b>	<b>18</b>	Triaminobenzophenone . . . . .	101
<b>d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-8}O</math></b>	<b>21</b>	Tetraaminobenzophenone . . . . .	102
2-Amino-benzaldehyd . . . . .	21	Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$ (z. B. Desylamin)	103
3-Amino-benzaldehyd . . . . .	28	Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$ usw.	108
4-Amino-benzaldehyd . . . . .	29	<b>i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-18}O</math> (z. B. Aminofluorenone, Aminanthrone, Aminochalkone)</b>	<b>113</b>
2,4-Diamino-benzaldehyd . . . . .	40	<b>k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-20}O</math></b>	<b>119</b>
Aminoderivate des Acetophenons . . . . .	41	<b>l) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-22}O</math></b>	<b>120</b>
Aminoderivate des 2-Methyl-benzaldehyds usw. . . . .	56	<b>m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-24}O</math> (z. B. Aminoperibenzanthron, <math>\beta</math>-Anilino-<math>\alpha,\beta</math>-diphenyl-propiphenon)</b>	<b>123</b>
Aminoderivate des Propiophenons $C_9H_{10}O$ . . . . .	59	<b>n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-26}O</math></b>	<b>127</b>
Aminoderivate weiterer Oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$ (z. B. $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-aceton, Aminomethylacetophenone, 2-Aminomesitylenaldehyd). . . . .	62	<b>o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-28}O</math></b>	<b>128</b>
Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O$ usw. . . . .	65	<b>p) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-30}O</math></b>	<b>128</b>
<b>e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-10}O</math> [z. B. 2-Benzamino-zimtaldehyd, 2-Amino-hydrindon-(1)]</b>	<b>70</b>	<b>q) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-32}O</math></b>	<b>128</b>
<b>f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-12}O</math></b>	<b>74</b>	<b>r) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-34}O</math></b>	<b>129</b>
		<b>s) Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-36}O</math></b>	<b>130</b>

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.	Seite
a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	130
b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	130
c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	131
Aminoderivate des o-Chinons $C_6H_4O_2$ . . . . .	131
Aminoderivate des p-Chinons (z. B. Azophenin) . . . . .	134
Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$ (z. B. Toluylenblau) . . . . .	146
Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$ usw. . . . .	152
d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$ . . . . .	154
e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$ . . . . .	155
f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ . . . . .	155
Aminoderivate des Naphthochinons-(1.2) . . . . .	155
Aminoderivate des Naphthochinons-(1.4) . . . . .	161
g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$ . . . . .	174
h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$ . . . . .	174
i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$ . . . . .	176
Aminoderivate des Anthrachinons-(1.2) und -(1.4) . . . . .	176
1-Amino-anthrachinon . . . . .	177
2-Amino-anthrachinon . . . . .	191
Diaminoanthrachinone . . . . .	197
Triaminoanthrachinone . . . . .	216
Tetraaminoanthrachinone . . . . .	217
Aminoderivate des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8O_2$ . . . . .	220
Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$ usw. . . . .	221
k) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$ . . . . .	226
l) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$ . . . . .	227
m) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_2$ (z. B. 9-Amino-naphthacenchinon) . . . . .	228
n) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$ . . . . .	230
o) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_2$ . . . . .	230
p) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_2$ . . . . .	230
q) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-36}O_2$ . . . . .	231
r) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-40}O_2$ . . . . .	231

3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.	Seite
a) Aminoderivat einer Trioxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_3$ . . . . .	231
b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$ . . . . .	231
4. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.	
a) Aminoderivate einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .	232
b) Aminoderivat einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$ . . . . .	232
c) Aminoderivat einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_4$ . . . . .	232
J. Oxy-oxo-amine.	
1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.	
a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_2$ . . . . .	233
b) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ . . . . .	233
c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$ . . . . .	233
d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	234
Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$ (z. B. 3-Amino-salicylaldehyd) . . . . .	234
Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_2$ (z. B. Amino-oxyacetophenone) . . . . .	235
Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_2$ und $C_{10}H_{12}O_2$ . . . . .	237
e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$ . . . . .	239
f) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_2$ . . . . .	239
g) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_2$ . . . . .	239
h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$ (z. B. 5-Amino-2-oxy-benzophenon) . . . . .	239
i) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$ (z. B. Leukochinizarin) . . . . .	242
k) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$ . . . . .	243
l) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_2$ . . . . .	244
m) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_2$ . . . . .	244
n) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$ (z. B. Phthalgrün) . . . . .	244

	Seite		Seite
<i>2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.</i>		<i>e) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-18}O_4</math> . . . . .</i>	
a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$ . . . . .	247	284	
b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$ (z. B. 5-Anilino-2-oxy-p-chinon, 2-Amino-vanillin, Aminodioxyacetophenone). . . . .	247	<i>f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-20}O_4</math> (z. B. Aminoalizarine, 4,8-Diamino-anthrarufin, 4,5-Diamino-chryszazin) . . . . .</i>	
c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_3$ (z. B. Aminoperezon) . . . . .	257	285	
d) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-12}O_3$ . . . . .	258	<i>g) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-24}O_4</math> . . . . .</i>	
e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_3$ (z. B. Aminooxynaphthochinone) . . . . .	258	293	
f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_3$ (z. B. Aminodimethoxybenzophenone). . . . .	265	<i>h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-26}O_4</math> (z. B. Aminodioxynaphthacenchinone) . . . . .</i>	
g) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$ . . . . .	266	293	
h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$ . . . . .	266	<i>i) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-30}O_4</math> . . . . .</i>	
Aminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons . . . . .	267	294	
Aminoderivate des 2-Oxy-anthrachinons . . . . .	275	<i>4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.</i>	
Aminoderivate des 2-Oxy-phenanthrenchinons . . . . .	277	<i>a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-8}O_5</math> . . . . .</i>	
Aminoderivate der Oxymethylanthrachinone . . . . .	278	294	
i) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$ . . . . .	279	<i>b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-10}O_5</math> . . . . .</i>	
k) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$ (z. B. 10-Amino-9-oxy-naphthacenchinon) . . . . .	279	294	
l) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_3$ . . . . .	281	<i>c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-20}O_5</math> (z. B. Aminotrioxyanthrachinone) . . . . .</i>	
m) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_3$ . . . . .	281	294	
<i>3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.</i>		<i>d) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-24}O_5</math> . . . . .</i>	
a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$ (z. B. 3,6-Diamino-2,5-dioxy-p-chinon) . . . . .	282	297	
b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .	283	<i>5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.</i>	
c) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_4$ . . . . .	283	<i>a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen <math>C_nH_{2n-20}O_6</math> (z. B. 4,8-Diamino-anthrachryson) . . . . .</i>	
d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$ (z. B. Lignonblau) . . . . .	283	297	
		<i>b) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung <math>C_nH_{2n-36}O_6</math> . . . . .</i>	
		298	
		<b>K. Amino-carbonsäuren.</b>	
		<i>1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.</i>	
		<i>a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren <math>C_nH_{2n-2}O_2</math> . . . . .</i>	
		299	
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_7H_{14}O_2$ (z. B. Amino-hydrobenzoesäuren) . . . . .	
		299	
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_{14}O_2$ [z. B. Hexahydrobenzylaminocarbonsäure-(4)] . . . . .	
		302	
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{16}O_2$ (z. B. Aminolauronsäure) . . . . .	
		305	
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{18}O_2$ (z. B. „Aminocampholsäuren“) . . . . .	
		307	
		<i>b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren <math>C_nH_{2n-4}O_2</math> (z. B. „Methylhydrockgonidin-äthylester“) . . . . .</i>	
		309	

	Seite		Seite
c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ . . . . .	310	3-Amino-thiobenzamid . . . . .	418
Anthraniisäure . . . . .	310	4-Amino-benzoesäure . . . . .	418
Funktionelle Derivate der Anthranilsäure, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind (z. B. Anthranilsäure-methylester, Anthranilsäure-amid) . . . . .	317	Funktionelle Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind (z. B. 4-Amino-benzoesäure-methylester, 4-Amino-benzamid, 4-Amino-benzonitril) . . . . .	422
Funktionelle Derivate der Anthranilsäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind [z. B. N-Methyl-anthraniisäure-amid, Diphenylamin-carbonsäure-(2), Äthylidenanthranilsäure, Vanillanthranilsäure, N-Acetyl-anthraniisäure, [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, N,N'-Malonyldi-anthraniisäure, Isatosäure, 2-Ureido-benzoesäure, Carbanilid-carbonsäure-(2), Phenylglycino-carbonsäure, Anthranilsäure-N,N-diessigsäure, Diphenylamin-dicarbon-säure-(2,2'), N-Salicyl-anthraniisäure, Anthranoyl-anthraniisäure, N-Benzolsulfonyl-anthraniisäure, N-Nitroso-N-methyl-anthraniisäure] . . . . .	323	Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind [z. B. 4-Methylamino-benzoesäure, 4-Methylenamino-benzoesäure, 4-Salicylalamino-benzoesäure, 4-Acetamino-benzoesäure-äthylester, N-[4-Carboxy-phenyl]-phthalamidsäure, 4-Ureido-benzoesäure, Carbanilid-carbonsäure, Carbanilid-carbonsäure-(4), Phenylglycin-p-carbonsäure, Diphenylamin-dicarbon-säure-(2,4'), 4-Benzolsulfamino-benzoesäure, 4-Methylnitrosamino-benzoesäure] . . . . .	426
Substitutionsprodukte der Anthranilsäure [z. B. 3,6-Dichlor-anthraniisäure, 4-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)] . . . . .	365	Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzoesäure (z. B. 3,5-Dibrom-4-amino-benzoesäure, 2-Nitro-4-amino-benzoesäure, Chrysanisäure) . . . . .	438
2-Amino-thiobenzamid . . . . .	383	Derivate eines Schwefelanalogs der 4-Amino-benzoesäure (z. B. 4-Amino-thiobenzamid) . . . . .	447
3-Amino-benzoesäure . . . . .	383	Diaminobenzoesäuren . . . . .	447
Funktionelle Derivate der 3-Amino-benzoesäure, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind (z. B. 3-Amino-benzoesäure-methylester, 3-Amino-benzamid, 3-Amino-benzonitril) . . . . .	389	Triaminobenzoesäuren . . . . .	455
Funktionelle Derivate der 3-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind [z. B. 3-Methylamino-benzoesäure, 3-Äthylidenamino-benzoesäure, 3-Salicylalamino-benzoesäure, 3-Acetamino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, Succinanilid-dicarbon-säure-(3,3'), 3-Ureido-benzoesäure, Carbanilid-carbonsäure-(3), 3-Cyanamino-benzoesäure, Diphenylamin-dicarbon-säure-(2,3'), 3-Thionylamino-benzoesäure-äthylester, 3-Äthylnitrosamino-benzoesäure] . . . . .	391	Aminoderivate der Phenylessigsäure $C_6H_5O_2$ . . . . .	455
Substitutionsprodukte der 3-Amino-benzoesäure (z. B. 4-Chlor-3-amino-benzoesäure, 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure) . . . . .	412	Aminoderivate der 2-Methyl-benzoesäure $C_6H_5O_2$ . . . . .	477
		Aminoderivate der 3-Methyl-benzoesäure . . . . .	479
		Aminoderivate der 4-Methyl-benzoesäure . . . . .	484
		Aminoderivate der $\beta$ -Phenyl-propionsäure $C_6H_{10}O_2$ . . . . .	490
		Aminoderivate der $\alpha$ -Phenyl-propionsäure . . . . .	507
		Aminoderivate der 2-Äthyl-benzoesäure usw. . . . .	508
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{12}O_2$ . . . . .	511
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$ usw. . . . .	515
		d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$ . . . . .	517
		Aminoderivate der $\beta$ -Phenyl-acrylsäure $C_6H_5O_2$ . . . . .	517
		Aminoderivate der $\alpha$ -Phenyl-acrylsäure . . . . .	524
		Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$ usw. . . . .	525



	Seite
e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$ (z. B. 2-Amino-phenylpropionsäure, 4-Aminocinnamalsäure) . . . . .	531
f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$ (z. B. Aminonaphthoesäuren) . . . . .	533
g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$ (z. B. Aminodiphenylcarbonsäuren) . . . . .	539
h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_2$ (z. B. 2-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure) . . . . .	544
i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$ (z. B. Phenanthranilsäure) . . . . .	547
k) Aminoderivat einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-22}O_2$ . . . . .	548
l) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_2$ (z. B. Parafuchsinleukocyanid, Fuchsinleukocyanid) . . . . .	548
2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.	
a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ [z. B. 1,4-Diaminocyclohexan-dicarbonsäure-(1,4)] . . . . .	550
b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .	552
c) Aminoderivat einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-8}O_4$ . . . . .	552
d) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .	552
Aminoderivate der Phthalsäure $C_6H_4O_4$ . . . . .	552
Aminoderivate der Isophthalsäure . . . . .	555
Aminoderivate der Terephthalsäure . . . . .	558
Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_4O_4$ usw. . . . .	560
e) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ . . . . .	563
f) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ . . . . .	565
g) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_4$ . . . . .	566
h) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ (z. B. Diaminodiphenyldicarbonsäuren) . . . . .	566
i) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ (z. B. Diaminostilbendicarbonsäuren) . . . . .	573
k) Aminoderivate einer Dicarbonsäure $C_nH_{2n-30}O_4$ . . . . .	575
3. Aminoderivat einer Tricarbonsäure.	
3-[ $\alpha$ -Amino-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1,2) . . . . .	575

## 4. Aminoderivate der Tetracarbonsäuren.

a) Aminoderivat einer Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-12}O_8$ . . . . .	575
b) Aminoderivate einer Tetracarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_8$ . . . . .	575
c) Aminoderivate der Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$ . . . . .	576

## L. Amino-oxy-carbonsäuren.

## 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ . . . . .	577
Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$ (Oxybenzoesäuren) . . . . .	577
Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_8O_3$ . . . . .	599
Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$ (z. B. Tyrosin) . . . . .	604
Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{12}O_3$ . . . . .	625
b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ (z. B. 6-Amino-3-oxy-zimtsäure) . . . . .	626
c) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_3$ . . . . .	628
d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$ (z. B. Aminooxynaphthoesäuren) . . . . .	628
e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_3$ (z. B. $\alpha$ -Amino-2-oxy-diphenyllessigsäure) . . . . .	630
f) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ . . . . .	631
g) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-24}O_3$ . . . . .	633
h) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-28}O_3$ . . . . .	634

## 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_4$ (z. B. Aminodioxybenzoesäuren) . . . . .	634
b) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_4$ . . . . .	637
c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ . . . . .	637
d) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$ . . . . .	638

## 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ . . . . .	639
b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$ (z. B. 2-Amino-3,4,5-triäthoxy-benzoesäure) . . . . .	639

	Seite		Seite
c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ (z. B. 5-Amino-2-oxy-isophthalsäure, 4-Amino-phenyltartronsäure) . . . . .	640	2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.	
d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ . . . . .	642	a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ (z. B. 4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure) . . . . .	669
e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ . . . . .	643	b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ . . . . .	670
4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.		3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.	
Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$ (z. B. 6-Amino-hemipinsäure) . . . . .	644	a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-8}O_5$ . . . . .	670
5. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.		b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_5$ . . . . .	671
Aminophloroglucindicarbonsäurediäthylester . . . . .	645	c) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-12}O_5$ . . . . .	671
6. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 10 Sauerstoffatomen.		d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ . . . . .	671
$\delta$ -Anisalamino- $\beta,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -dicyan-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester . . . . .	646	e) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_5$ . . . . .	671
M. Amino-oxo-carbonsäuren.		4. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.	
1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.		a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$ [z. B. 3,6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2,5)-diäthylester] . . . . .	672
a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_3$ . . . . .	646	b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_6$ . . . . .	673
b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ . . . . .	646	c) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_6$ . . . . .	673
c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ . . . . .	648	d) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_6$ . . . . .	673
Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_3$ (z. B. Isatinsäure) . . . . .	648	5. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 8 Sauerstoffatomen.	
Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_6O_3$ (z. B. 2-Aminoacetyl-benzamid) . . . . .	653	Aminoanthrachinontricarbonsäuren . . . . .	673
Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$ usw. . . . .	656	6. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 10 Sauerstoffatomen.	
d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ . . . . .	659	3,6-Diamino-chinon-dimalonsäure-(2,5)-tetraäthylester . . . . .	673
e) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3$ . . . . .	660	N. Amino-oxo-oxo-carbonsäuren.	
f) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_3$ (z. B. Aminobenzophenoncarbonsäuren) . . . . .	661	1. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.	
g) Aminoderivate einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-20}O_3$ . . . . .	668	a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_4$ . . . . .	674
h) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_3$ . . . . .	669	b) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ (z. B. 4-Amino-3-methoxy-phenylglyoxylsäure) . . . . .	674
i) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$ . . . . .	669	c) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-14}O_4$ . . . . .	675
		d) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ [z. B. 4'-Methylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)] . . . . .	675

	Seite		Seite
e) Aminoderivate einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$ (Amino-oxynaphthoylebenzoesäuren) . .	676	Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$ usw. . . . .	734
2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.		b) Aminoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-8}O_3S$ . . . . .	738
a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_5$ (Aminopiansäure) . . . . .	677	c) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$ . . . . .	738
b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_5$ . . . . .	677	Monoaminoderivate der Naphthalinsulfonsäure-(1) (z. B. Naphthionsäure) . . . . .	738
O. Amino-sulfinsäuren.		Diaminoderivate der Naphthalinsulfonsäure-(1) . . . . .	754
a) Aminoderivate der Monosulfinsäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$ [z. B. Anilinsulfinsäure-(3)] . . . . .	678	Monoaminoderivate der Naphthalinsulfonsäure-(2) . . . . .	757
b) Aminoderivat einer Monosulfinsäure $C_nH_{2n-22}O_2S$ . . . . .	679	Diaminoderivate der Naphthalinsulfonsäure-(2) . . . . .	766
P. Amino-sulfonsäuren.		2-Amino-1-methyl-naphthalinsulfonsäure-(?) <sup>(1)</sup> . . . . .	770
Übersicht der Aminonaphthalinsulfonsäuren . . . . .	679	d) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_3S$ (z. B. Benzidinsulfonsäuren, Diphenylmethansulfonsäuren) . . . . .	770
1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.		e) Aminoderivate einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_3S$ . . . . .	772
a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$ . . . . .	681	f) Aminoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-20}O_3S$ . . . . .	772
2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) . .	681	g) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-22}O_3S$ (z. B. Malachitgrünleukosulfonsäure, Brillantgrünleukosulfonsäure, Fuchsinleukosulfonsäure) . . . . .	773
3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) . .	688	b) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-28}O_3S$ . . . . .	778
4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Sulfanilsäure) . . . . .	695	2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.	
Funktionelle Derivate der 4-Aminobenzol-sulfonsäure-(1) [z. B. N-Methyl-sulfanilsäure, Diphenylaminsulfonsäure-(4), Benzalsulfanilsäure, N-Benzoyl-sulfanilsäure, 4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-N-methyl-sulfanilsäure] . . . . .	698	a) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_6S_2$ . . . . .	778
Substitutionsprodukte der 4-Aminobenzol-sulfonsäure-(1) [z. B. 3,5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)] . . . . .	707	Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_6H_4O_6S_2$ [z. B. Anilin-disulfonsäure-(2.5), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(2.5)] . . . . .	778
Derivat der 4-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1) . . . . .	711	Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_7H_5O_6S_2$ [z. B. 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5)] . . . . .	781
Diaminoderivate der Benzolsulfonsäure [z. B. 2,4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2), 4,4'-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2), 4-Brom-3,5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1)] . . . . .	711	b) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6S_2$ (Aminoderivate der Naphthalindisulfonsäuren) . . . . .	783
Triaminoderivate der Benzolsulfonsäure [z. B. 4,6-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)] . . . . .	719	c) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$ (z. B. Benzidindisulfonsäuren) . . . . .	794
Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(2) $C_7H_5O_3S$ . . . . .	719	d) Aminoderivate einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_6S_2$ . . . . .	798
Aminoderivate der Toluolsulfonsäure-(3) . . . . .	723	e) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-22}O_6S_2$ . . . . .	798
Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(4) . . . . .	728	f) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-26}O_6S_2$ . . . . .	799
Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(1 <sup>1</sup> ) . . . . .	732	g) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-28}O_6S_2$ . . . . .	799
		b) Aminoderivat einer Disulfonsäure $C_nH_{2n-32}O_6S_2$ . . . . .	799

	Seite		Seite
3. Aminoderivate der Trisulfonsäuren.		b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen	
a) Aminoderivate der Trisulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_9S_3$ (Aminoderivate der Naphthalintrisulfonsäuren) . . . . .	799	$C_nH_{2n-12}O_2$ (Aminodioxynaphthalinsulfonsäuren) . . . . .	858
b) Aminoderivat einer Trisulfonsäure $C_nH_{2n-14}O_9S_3$ . . . . .	803	c) Aminoderivate einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung	
c) Aminoderivat einer Trisulfonsäure $C_nH_{2n-22}O_9S_3$ . . . . .	803	$C_nH_{2n-14}O_2$ (z. B. o-Dianisidindisulfonsäure) . . . . .	859
4. Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren.		d) Aminoderivate einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung	
a) Aminoderivat einer Tetrasulfonsäure $C_nH_{2n-12}O_{12}S_4$ . . . . .	803	$C_nH_{2n-22}O_2$ (z. B. Patentblau V) . . . . .	859
b) Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_{12}S_4$ . . . . .	803	3. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Trioxy-Verbindung.	
Q. Amino-oxy-sulfonsäuren.		4-Amino-1.9.10-trioxy-anthracensulfonsäure-(5) . . . . .	860
Übersicht der Oxy-amino-naphthalin-sulfonsäuren . . . . .	804	4. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Tetraoxy-Verbindung.	
1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen.		6-Amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzolsulfonsäure-(3) . . . . .	860
a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen		R. Amino-oxo-sulfonsäuren.	
$C_nH_{2n-6}O$ . . . . .	806	1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.	
Aminoderivate von Sulfonsäuren des Oxybenzols [z. B. 4-Aminophenol-sulfonsäure-(2), 4,6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2), 5-Amino-phenol-disulfonsäure (2.4)] . . . . .	806	a) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Monooxo-Verbindung	
Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-8}O$ (z. B. Aminobenzaldehydsulfonsäuren) . . . . .	860
$C_7H_6O$ usw. . . . .	818	b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindung	
b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen		$C_nH_{2n-16}O$ [z. B. 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3)] . . . . .	861
$C_nH_{2n-12}O$ . . . . .	822	2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.	
Aminoderivate der Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins . . . . .	822	a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen	
Aminoderivate der Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins . . . . .	845	$C_nH_{2n-14}O_2$ (z. B. Anilinonaphthochinonsulfonsäuren) . . . . .	862
c) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen		b) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Dioxo-Verbindung	
$C_nH_{2n-14}O$ [z. B. 3-Äthoxybenzidin-sulfonsäure-(6)] . . . . .	853	$C_nH_{2n-20}O_2$ (z. B. Aminoanthrachinonsulfonsäuren) . . . . .	863
d) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxy-Verbindungen		S. Amino-oxy-oxo-sulfonsäuren.	
$C_nH_{2n-22}O$ (z. B. Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäuren wie Helvetiagrün) . . . . .	854	1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.	
e) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Monooxy-Verbindung		a) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung	
$C_nH_{2n-28}O$ . . . . .	857	$C_nH_{2n-16}O_2$ . . . . .	869
2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.		b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung	
a) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Dioxy-Verbindung		$C_nH_{2n-22}O_2$ . . . . .	869
$C_nH_{2n-6}O_2$ (Aminoresorcinsulfonsäuren) . . . . .	857	2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.	
		a) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung	
		$C_nH_{2n-18}O_3$ . . . . .	870

	Seite		Seite
<b>b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen</b> $C_nH_{2n}-20O_3$ (z. B. Aminooxy- anthrachinonsulfonsäuren) . . .	870	<b>b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Monocarbonsäure</b> $C_nH_{2n}-14O_2$ . . . . .	880
<b>3. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.</b>		<b>2. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Dicarbonsäure.</b>	
Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$ (z. B. Aminoalizarinsulfonsäuren, Diaminochrysazinsulfonsäuren) . . . . .	872	Aminosulphophthalsäure . . . . .	880
<b>4. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.</b>		<b>U. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.</b>	
Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$ [z. B. 4.8-Diaminoanthrachryson-disulfonsäure-(2.6)] . . . . .	876	<b>a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren</b> $C_nH_{2n}-8O_3$ (z. B. Aminosulfosalicylsäuren, Tyrosinsulfonsäure) . . . . .	881
<b>T. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Carbonsäuren.</b>		<b>b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure</b> $C_nH_{2n}-14O_3$ . . . . .	882
<b>1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.</b>		<b>V. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxo-carbonsäure.</b>	
<b>a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren</b> $C_nH_{2n}-8O_2$ (z. B. Aminosulfo- benzoesäuren) . . . . .	877	6-Amino-3-sulfo-phenylglyoxylsäure . . . . .	882
		<b>W. Aminoderivate der Sulfonsäuren der Sulfinsäuren.</b>	
		4'.4''-Bis-dimethylamino-3-methyltriphenylmethan-sulfinsäure-(4)-sulfonsäure-(6) usw. . . . .	883
<b>Alphabetisches Register für Bd. XIV</b> . . . . .	884		
<b>Berichtigungen, Verbesserungen, Zusätze</b> . . . . .	934		

## Verzeichnis der Abkürzungen für Literatur-Quellen.

Abkürzung	Titel	Vollständig bearbeitet bis
A.	LIEBIGS Annalen der Chemie	371, 124
A. ch.	Annales de Chimie et de Physique	[8] 18, 574
Am.	American Chemical Journal	42, 541
Am. Soc.	Journal of the American Chemical Society	31, 1374
Ann. d. Physik	Annalen der Physik und Chemie (POGGENDORFF-WIEDE- MANN-DRUDE-WIEN und PLANCK)	[4] 30, 1024
A. Pth.	Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie	62, 92
Ar.	Archiv der Pharmazie	247, 657
B.	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft	42, 4918
Bio. Z.	Biochemische Zeitschrift	23, 328
Bl.	Bulletin de la Société Chimique de France	[4] 5, 1158
B. Ph. P.	Beiträge zur Chemischen Physiologie und Pathologie	11, 514
Bulet.	Buletinul Societatii de Stiinta din Bucuresti	
C.	Chemisches Zentralblatt	1909 II, 2216
Chem. N.	Chemical News	100, 328
Ch. I.	Chemische Industrie	32, 840
Ch. Z.	Chemiker-Zeitung	33, 1364
C. r.	Comptes rendus de l'Académie des Sciences	149, 1422
Crells Annalen	Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arznei- gelahrtheit, Haushaltungskunst und Manufakturen von LORENZ CRELL	
D.	DINGLERS Polytechnisches Journal	
D. R. P.	Patentschrift des Deutschen Reiches	Bowett im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I. 1910 referiert
El. Ch. Z.	Elektrochemische Zeitschrift	16, 280
Fr.	Zeitschrift für Analytische Chemie (FRESENIUS)	48, 762
Frdl.	FRIEDLÄNDERS Fortschritte der Teerfarbenfabrikation. Berlin. Von 1888 an	
G.	Gazzetta Chimica Italiana	39 II, 556
Gildem.-Hoffm.	E. GILDEMEISTER, FR. HOFFMANN, Die ätherischen Öle, 2. Aufl. von E. GILDEMEISTER. 3 Bände. Miltitz bei Leipzig (1910—1916)	
Gm.	L. GMELINS Handbuch der Organischen Chemie, 4. Aufl. 5 Bände und 1 Supplementband. Heidelberg (1848 bis 1868)	
Gmel.-Kraut	GMELIN-KRAUTS Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von C. FRIEDHEIM† und FR. PETERS. 7. Aufl. Heidelberg. Von 1907 an	
Groth, Ch. Kr.	P. GROTH, Chemische Krystallographie. 5 Teile. Leipzig (1906—1919)	
H.	Zeitschrift für Physiologische Chemie (HOPPE-SEYLER)	63, 484
J.	Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie	
J. pr.	Journal für Praktische Chemie	[2] 81, 96
J. Th.	Jahresbericht über die Fortschritte der Tierchemie	
L. V. St.	Landwirtschaftliche Versuchsstationen	71, 482
M.	Monatshefte für Chemie	30, 758
Öf. Fi.	Öfversigt af Finska Vetenskaps-Societetens Förhandlingar	
Öf. Sv.	Öfversigt af Kongl. (Svenska) Vetenskaps-Akademien Förhandlingar	
P. C. H.	Pharmazeutische Zentralhalle	50, 1100
P. Ch. S.	Proceedings of the Chemical Society	
Ph. Ch.	Zeitschrift für Physikalische Chemie	69, 685
R.	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas	28, 456
R. A. L.	Atti della Reale Accademia dei Lincei (Rendiconti)	[5] 18 II, 667
Schultz, Tab.	G. SCHULTZ, Farbstofftabellen. Berlin (1920)	
Soc.	Journal of the Chemical Society of London	95, 2219
Z.	Zeitschrift für Chemie	
Z. a. Ch.	Zeitschrift für Anorganische Chemie	65, 232
Z. Ang.	Zeitschrift für Angewandte Chemie	22, 2592
Z. B.	Zeitschrift für Biologie	58, 318
Z. El. Ch.	Zeitschrift für Elektrochemie	16, 988
Z. Kr.	Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie	47, 208
Ж.	Journal der Russischen Physikalisch-chemischen Ge- sellschaft	Bowett im Chemisch. Zentralbl. bis 1. I.

## Weitere Abkürzungen.

absol.	= absolut	m-	= meta-
ac.	= alicyclisch	Mol.-Gew.	= Molekulargewicht
äther.	= ätherisch	Mol.-Refr.	= Molekularrefraktion
akt.	= aktiv	ms-	= meso-
alkal.	= alkalisch	n (in Verbindung	
alkoh.	= alkoholisch	mit Zahlen)	= Brechungsindex
ang.	= angular	n- (in Verbindung	
Anm.	= Anmerkung	mit Namen)	= normal
ar.	= aromatisch	o-	= ortho-
asymm.	= asymmetrisch	opt.-akt.	= optisch aktiv
Atm.	= Atmosphäre	p-	= para-
B.	= Bildung	prim.	= primär
Bd.	= Band	$\frac{\circ}{\circ}$	= Prozent
bezw.	= beziehungsweise	Prod.	= Produkt
D	= Dichte	racem.	= racemisch
D <sub>4</sub> <sup>o</sup>	= Dichte bei 16°, bezogen auf Wasser von 4°	s.	= siehe
Darst.	= Darstellung	S.	= Seite
Dielektr.-		sek.	= sekundär
Konst.	= Dielektrizitäts-Konstante	s. o.	= siehe oben
Einw.	= Einwirkung	Spl.	= Supplement
F	= Schmelzpunkt	Stde., Stdn.	= Stunde, Stunden
gem.	= geminal	stdg.	= stündig
inakt.	= inaktiv	s. u.	= siehe unten
K bezw. k	= elektrolytische Dissoziations- konstante	symm.	= symmetrisch
konz.	= konzentriert	Syst. No.	= System-Nummer <sup>1)</sup>
korrr.	= korrigiert	Temp.	= Temperatur
Kp	= Siedepunkt	tert.	= tertiär
Kp <sub>750</sub>	= Siedepunkt unter 750 mm Druck	Th., Tle., Thn.	= Teil, Teile, Teilen
lin.	= linear	V.	= Vorkommen
lin.-ang.	= linear-angular	verd.	= verdünnt
		vgl. a.	= vergleiche auch
		vic.-	= vicinal-
		Vol.	= Volumen
		wäBr.	= wässrig
		Zers.	= Zersetzung

<sup>1)</sup> Vgl. dazu dieses Handbuch, Bd. I, S. XXIV.

**Erläuterungen für den Gebrauch des Handbuchs s. Bd. I, S. XIX.**

**Zeittafel der wichtigsten Literatur-Quellen s. Bd. I, S. XXVI.**

**Kurze Übersicht über die Gliederung des Handbuchs s. Bd. I, S. XXXI.**

**Leitsätze für die systematische Anordnung s. Bd. I, S. 1.**





# ZWEITE ABTEILUNG.

## ISOCYCLISCHE VERBINDUNGEN.

(FORTSETZUNG.)

### IX. Amine.

(SCHLUSS.)

#### H. Oxo-amine.

(Verbindungen, die zugleich Oxo-Verbindungen und Amine sind.)

#### 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen.

##### a) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-2}O$ .

##### 1. Aminoderivat des Cyclopentanons $C_5H_8O$ (Bd. VII, S. 5).

**2.2.3.4.4.5.5 - Heptachlor - 3 - amino - cyclopentanon - (1)**  $C_5H_2ONCl_7 =$   

$$\begin{array}{c} Cl_3C - \text{CO} \\ | \\ Cl_2C \cdot CCl(NH_2) \end{array} > CCl_2 \text{ s. Bd. VII, S. 553.}$$

##### 2. Aminoderivat des 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanons-(4) $C_9H_{16}O =$ $(CH_3)_3C_6H_7O$ s. Bd. VII, S. 29.

**Oxim des 3-Benzylamino-1.1.3-trimethyl-cyclohexanons-(4),  $\alpha$ -Cyclogeraniolen-nitrolbensylamin**  $C_{16}H_{24}ON_2 = HO \cdot N : C < \begin{array}{c} C(CH_3)(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{array} > C(CH_3)_2$ . B. Aus dem Nitrosochlorid des  $\alpha$ -Cyclogeraniolens (Bd. V, S. 79) und Benzylamin in warmem Alkohol (WALLACH, SCHEUNERT, A. 324, 103; C. 1902 I, 1295). — Krystalle (aus Methylalkohol). F:  $106^\circ$ .

##### 3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{18}O$ .

##### 1. **Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoxythyl-cyclohexanons-(2)** **[p-Menthanons-(2)]** $C_{10}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8O$ (Bd. VII, S. 34).

**Oxim des 1-Benzylamino-p-menthanons-(2), 1-Benzylamino-tetrahydrocarvoxim, Carvomenthennitrolbensylamin**  $C_{17}H_{26}ON_2 =$

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH > C < \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_2 \end{array} > C < \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \end{array} > CH \cdot CH(CH_3)_2$$
. B. Aus dem Nitrosochlorid eines rechtsdrehenden Carvomenthens (Bd. V, S. 85) und Benzylamin (SEMMLER, B. 40, 2961). — F:  $104^\circ$ .

**Oxim des 8-Chlor-1-anilino-p-menthanons-(2), 8-Chlor-1-anilino-tetrahydrocarvoxim, Hydrochlorlimonennitrolanilin**  $C_{16}H_{23}ON_2Cl =$

$C_6H_5 \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} > CH \cdot CCl(CH_3)_2$ . Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen ( $\alpha$ -Reihe und  $\beta$ -Reihe) möglich, jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend. Für die  $\beta$ -Reihe ist der Drehungssinn der aktiven Formen nicht bekannt.

a) **Hydrochlorlimonen- $\alpha$ -nitrolanilin**  $C_{16}H_{23}ON_2Cl =$   
 $(C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_7 \cdot N \cdot OH$ .

$\alpha$ ) Rechtsdrehende Form, Hydrochlor-[d-limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin. *B.* Aus [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin (S. 7) und Chlorwasserstoff in Methylalkohol (WALLACH, A. 270, 187). Aus dem Nitrosat des [d-Limonen]-monohydrochlorids (Bd. V, S. 86) und Anilin in warmem Benzol (W., A. 270, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°; stark rechtsdrehend (W., A. 270, 194).

$\beta$ ) Linksdrehende Form, Hydrochlor-[l-limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin. *B.* Aus dem Nitrosat des [l-Limonen]-monohydrochlorids (Bd. V, S. 86) und Anilin in warmem Benzol (W., A. 270, 194). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117—118°. Stark linksdrehend.

$\gamma$ ) Inaktive Form, Hydrochlor-dipenten- $\alpha$ -nitrolanilin. *B.* Aus den optisch aktiven Komponenten in warmem Alkohol (W., A. 270, 195; vgl. A. 245, 262). — Alkoholhaltige, verwitternde Krystalle (aus Alkohol). F: 140—141°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol.

b) **Hydrochlorlimonen- $\beta$ -nitrolanilin**  $C_{16}H_{23}ON_2Cl =$   
 $(C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)[(CH_3)_2CCl]C_6H_7 \cdot N \cdot OH$ .

$\alpha$ ) Sterisch dem d-Limonen entsprechende Form, Hydrochlor-[d-limonen]- $\beta$ -nitrolanilin. *B.* Aus [d-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin (S. 8) und Chlorwasserstoff in Methylalkohol (WALLACH, A. 270, 187). — Prismen. F: 78°.

$\beta$ ) Sterisch dem l-Limonen entsprechende Form, Hydrochlor-[l-limonen]- $\beta$ -nitrolanilin. *B.* Aus [l-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin und Chlorwasserstoff in Methylalkohol (W., A. 270, 188). — F: 78°.

$\gamma$ ) Inaktive Form, Hydrochlor-dipenten- $\beta$ -nitrolanilin. *B.* Durch Kombination der optisch aktiven Komponenten (W., A. 270, 188). — F: 90°.

**Oxim des 8-Chlor-1-benzylamino-p-menthanons-(2), 8-Chlor-1-benzylaminotetrahydrocarvoxim, Hydrochlorlimonennitrolbenzylamin**  $C_{17}H_{25}ON_2Cl =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} > CH \cdot CCl(CH_3)_2$ . Ist in zwei enantiostereoisomeren aktiven Formen und der zugehörigen inaktiven Form bekannt.

$\alpha$ ) Rechtsdrehende Form, Hydrochlor-[d-limonen]-nitrolbenzylamin. *B.* Neben der inaktiven Form aus dem Nitrosat des [d-Limonen]-monohydrochlorids (Bd. V, S. 86) und Benzylamin in warmem Alkohol (WALLACH, A. 270, 192). — Nadeln (aus Petroläther). F: 103—104°. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Petroläther, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol.  $[\alpha]_D^{25}$ : +149,6° (in Chloroform,  $p = 2,403$ ). — Salzsäures Salz. Nadelchen (aus Alkohol). F: 163—164°.

$\beta$ ) Linksdrehende Form, Hydrochlor-[l-limonen]-nitrolbenzylamin. *B.* Neben der inakt. Form aus dem Nitrosat des [l-Limonen]-monohydrochlorids und Benzylamin in warmem Alkohol (W., A. 270, 192). —  $[\alpha]_D^{25}$ : —147,4° (in Chloroform;  $p = 2,431$ ).

$\gamma$ ) Inaktive Form, Hydrochlor-dipenten-nitrolbenzylamin. *B.* Durch Mischen der optisch aktiven Komponenten in warmem Alkohol (W., A. 270, 193). S. a. bei den aktiven Formen. — Nadeln. F: 150°. Schwer löslich in allen Lösungsmitteln.

**2. Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoxythyl-cyclohexanons-(3) [p-Menthanons-(3)]**  $C_{10}H_{18}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 38).

**2-Amino-p-menthanon-(3), 2-Amino-menthon**  $C_{10}H_{18}ON =$

$CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} > CH \cdot CH(CH_3)_2$ . Genetisch mit l-Menthon (Bd. VII, S. 38) verknüpft. — *B.* Durch Reduktion des 2-Isonitroso-p-menthanons-(3) (Bd. VII, S. 567) mit Zinkstaub und wäßrig-alkoholischer Essigsäure (ODDO, G. 27 II, 110). —  $C_{10}H_{18}ON + HCl$ . Prismen (aus verdunstendem absolutem Alkohol). F: 181—183°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $2 C_{10}H_{18}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Rote Blättchen (aus verdunstendem Alkohol). F: 175—180° (Zers.).

**4-Amino-p-menthanon-(3), 4-Amino-menthon**  $C_{10}H_{18}ON =$

$CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} > C(NH_2) \cdot CH(CH_3)_2$ . Genetisch mit l-Menthon (Bd. VII, S. 38) verknüpft. — *B.* Durch Reduktion des analogen 4-Nitro-menthons (Bd. VII, S. 45) mit Zinn und Salzsäure (KONOWALOW, ISHEWSKI, B. 31, 1479). — Farblose, leicht bewegliche Flüssig-

keit.  $Kp_{15}$ : ca. 125°.  $Kp_{760}$ : 235—237° (unter sehr geringer Zers.).  $D_4^{20}$ : 0,975.  $D_4^{20}$ : 0,9606. Löslich in ca. 8,5 Tln. Wasser.  $n_D^{20}$ : 1,47397. —  $C_{10}H_{18}ON + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). F: 245—247° (Zers.).

**Oxim**  $C_{10}H_{20}ON_2 = H_2N \cdot C_{10}H_{17} : N \cdot OH$ . B. Aus 4-Amino-menthon mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (K., I., B. 31, 1480). — Sehr schwer bewegliche Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 182—185°. —  $C_{10}H_{20}ON_2 + HCl$ . Rhombenförmige Krystalle. F: 110°.

**Semicarbazon**  $C_{11}H_{22}ON_4 = H_2N \cdot C_{10}H_{17} : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . Farblose Krystalle. F: 80° (K., I., B. 31, 1480).

**Oxim des 4-Benzylamino-p-menthanons-(3), 4-Benzylamino-menthon-oxim, Menthennitrolbenzylamin**  $C_{17}H_{26}ON_2 =$

$CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_2 \cdot C(N \cdot OH) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus aktivem oder inaktivem Menthennitroschlorid, dargestellt aus schwach rechtsdrehendem oder inaktivem Menthon (Bd. V, S. 89), und Benzylamin in Alkohol (RICHTMANN, KREMERS, *Am.* 18, 769). — Krystalle (aus Alkohol). F: 105,5°. Optisch inaktiv.

**4-Benzamino-p-menthanon-(3), 4-Benzamino-menthon**  $C_{17}H_{22}O_2N =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Amino-menthon entstehen zwei isomere Benzoylderivate, die man durch fraktionierte Krystallisation aus Petroläther trennt (KONOWALOW, *Ж.* 36, 244; *C.* 1904 I, 1517).

Hochschmelzende Form. F: 145—146°. Schwerer löslich in Petroläther als die niedrigschmelzende Form.  $[\alpha]_D^{20}$ : —30,48° (in Benzol).

Niedrigschmelzende Form. F: 85—86°. Leichter löslich in Petroläther als die hochschmelzende Form.  $[\alpha]_D^{20}$ : +116,26° (in Benzol).

**4-Benzolsulfamino-p-menthanon-(3), 4-Benzolsulfamino-menthon**  $C_{16}H_{22}O_2NS =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > C(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-menthon (S. 2) und Benzolsulfochlorid bei Gegenwart von Alkali (SSOLONINA, *Ж.* 31, 653; *C.* 1899 II, 868). — F: 82—85°. Löslich in Alkalien.

**8-Amino-p-menthanon-(3), 8-Amino-menthon, Pulegonamin**  $C_{10}H_{18}ON =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. HARRIES, ROEDER, *B.* 31, 1810; 32, 3366. — B. Man erwärmt 1 Tl. Pulegonhydroxylamin (Syst. No. 1938) mit 2 Tln. konz. Jodwasserstoffsäure bis zum Eintritt der Reaktion und läßt dann stehen (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 13). — Aminartig riechendes, bitter schmeckendes Öl.  $Kp_{10}$ : 99—100°;  $D_4^{20}$ : 0,962;  $n_D^{20}$ : 1,4757;  $a_D^{20}$ : +18° 45' (l = 10 cm) (SEMMLER, *B.* 37, 2288). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther (B., P.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck (B., P.). Liefert mit Natrium und Alkohol 8-Amino-p-menthanol-(3) (Bd. XIII, S. 350) (S.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Kalilauge unter Bildung von Pulegon und Ammoniak (B., P.). — Salzsäures Salz. Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 117°; leicht löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Eisessig, schwerer in Ligroin, schwer in Äther (B., P.).

**8-Methylamino-p-menthanon-(3), 8-Methylamino-menthon, N-Methylpulegonamin**  $C_{11}H_{21}ON =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Pulegonamin und  $CH_3J$  (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 16). — Öl. —  $2 C_{11}H_{21}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe, prismatische Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Äther.

**8-Benzamino-p-menthanon-(3), 8-Benzamino-menthon, N-Benzoylpulegonamin**  $C_{17}H_{22}O_2N =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Pulegonamin und Benzoylchlorid in Äther (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 15). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 100,5—101°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol.

**8-[ω-Phenyl-thioureido]-p-menthanon-(3), 8-[ω-Phenyl-thioureido]-menthon, Phenylthioharnstoff aus Pulegonamin**  $C_{17}H_{24}ON_2S =$   
 $CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CO \end{smallmatrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Pulegonamin und Phenylsenföhl (BECKMANN, PLEISSNER, *A.* 262, 15). — Blättchen (aus Benzol). F: 198°.

**3. Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung**  $C_{10}H_{18}O$ . Struktur des Kohlenstoffskeletts:  $C-C < \begin{smallmatrix} C \\ C \end{smallmatrix} > C-C < \begin{smallmatrix} C \\ C \end{smallmatrix} >$

**x,x-Dichlor-p-menthen-(x)-nitrolanilin**  $C_{10}H_{16}ON_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_{16}Cl_2 : N \cdot OH$  s. bei x,x-Dichlor-p-menthen-(x), Bd. V, S. 91.

b) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-4}O$ .1. Aminoderivate von Cyclopentenonen  $C_5H_6O$  (vgl. Bd. VII, S. 49).

**2-Anilino-cyclopenten-(1)-on-(3)**  $C_{11}H_{11}ON = \begin{array}{c} OC \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \\ | \quad \quad \quad | \\ H_2C \quad \quad \quad CH_2 \end{array} > CH$  ist desmotrop mit dem Monoanil des Cyclopentandions-(1.2), Bd. XII, S. 205.

**1.2-Dianilino-cyclopenten-(1)-on-(3)**  $C_{17}H_{16}ON_2 = \begin{array}{c} OC \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \\ | \quad \quad \quad | \\ H_2C \quad \quad \quad CH_2 \end{array} > C \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 3-Anilino-cyclopentandion-(1.2)-anil-(2), Syst. No. 1874.

**2.4.4.5.5-Pentachlor-1-amino-cyclopenten-(1)-on-(3)**  $C_5H_2ONCl_5 = \begin{array}{c} OC \cdot CCl \\ | \quad \quad \quad | \\ Cl_2C \cdot CCl_2 \end{array} > C \cdot NH_2$   
 oder **2.3.3.5.5-Pentachlor-1-amino-cyclopenten-(1)-on-(4)**  $C_5H_2ONCl_5 = \begin{array}{c} OC \cdot CCl \\ | \quad \quad \quad | \\ Cl_2C \cdot CCl_2 \end{array} > C \cdot NH_2$   
 ist desmotrop mit dem 1-Imid des 2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandions-(1.3), Bd. VII, S. 553.

**2.4.4.5.5. - Pentachlor - 1 - anilino-cyclopenten - (1) - on - (3)**  $C_{11}H_6ONCl_5 = \begin{array}{c} OC \cdot CCl \\ | \quad \quad \quad | \\ Cl_2C \cdot CCl_2 \end{array} > C \cdot NH \cdot C_6H_5$  oder **2.3.3.5.5 - Pentachlor - 1 - anilino - cyclopenten - (1) - on - (4)**  $C_{11}H_6ONCl_5 = \begin{array}{c} Cl_2C \cdot CCl \\ | \quad \quad \quad | \\ OC \cdot CCl_2 \end{array} > C \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit dem 1-Anil des 2.4.4.5.5- oder 2.2.4.4.5-Pentachlor-cyclopentandions-(1.3), Bd. XII, S. 205.

2. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclopenten-(x)-ons-(2)  $C_6H_8O = CH_3 \cdot C_5H_5O$  (Bd. VII, S. 53).

**Tetrachlor - anilino - 1 - methyl - cyclopenten - (x) - on - (2)**  $C_{12}H_9ONCl_4 = (C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)C_5Cl_4O$  s. Verbindung  $C_{12}H_9ONCl_4$ , Bd. XII, S. 133.

3. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)  $C_7H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_7O$  (Bd. VII, S. 56).

**3 - [3 - Amino - anilino] - 1 - methyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{13}H_{16}ON_2 = HC < \begin{array}{c} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \\ CO \quad \quad \quad CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_3$  ist desmotrop mit Methyl-dihydroresorcin-mono-[3-amino-anil], Bd. XIII, S. 44.

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_8H_{12}O$ .

**1. Aminoderivate des 1.1-Dimethyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)**  $C_8H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 58).

**3-Amino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)**  $C_8H_{13}ON = HC < \begin{array}{c} C(NH_2) \cdot CH_2 \\ CO \quad \quad \quad CH_2 \end{array} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-monoimid, Bd. VII, S. 560.

**3 - Amino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - imid**  $C_8H_{14}N_2 = HC < \begin{array}{c} C(NH_2) \cdot CH_2 \\ C(NH) \cdot CH_2 \end{array} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-diimid, Bd. VII, S. 561.

**3 - Äthylamino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{10}H_{17}ON = HC < \begin{array}{c} C(NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CO \quad \quad \quad CH_2 \end{array} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-äthylimid, Bd. VII, S. 561.

**3 - Äthylamino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - äthylimid**  $C_{12}H_{21}N_2 = HC < \begin{array}{c} C(NH \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ C(N \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \end{array} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-bis-äthylimid, Bd. VII, S. 561.

**3 - Anilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{14}H_{17}ON =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 205.

**3 - Anilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - anil**  $C_{20}H_{22}N_2 =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-dianil, Bd. XII, S. 205.

**3 - o - Toluidino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{15}H_{19}ON =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-o-tolylimid, Bd. XII, S. 789.

**3 - p - Toluidino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{15}H_{19}ON =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid, Bd. XII, S. 912.

**3 - p - Toluidino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - p - tolylimid**  $C_{22}H_{26}N_2 =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-bis-p-tolylimid, Bd. XII, S. 912.

**3 - a - Naphthylamino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{18}H_{19}ON =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-a-naphthylimid, Bd. XII, S. 1228.

**3 - Acetamino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{10}H_{15}O_2N =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-acetimid, Bd. VII, S. 561.

**3 - Acetylanilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{16}H_{19}O_2N =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Kochen des Dimethyldihydroresorcin-monoanils (Bd. XII, S. 205) mit Essigsäureanhydrid (GITTEL, C. 1906 I, 34; HAAS, Soc. 89, 203). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). Sintert bei 57°, F: 62° (G.); F: 65,5° bis 66,5° (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther (H.). — Gibt keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$  (G.; H.). Liefert ein Semicarbazon (H.).

**3 - Acetylanilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - anil**  $C_{22}H_{24}ON_2 =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von Dimethyldihydroresorcin-dianil (Bd. XII, S. 205) mit Essigsäureanhydrid (HAAS, Soc. 89, 204). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 161—162°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther und Wasser.

**3 - Acetylanilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - semicarbazon**  $C_{17}H_{21}O_2N_4 =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Stehenlassen des 3-Acetylanilino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) mit essigsäurem Semicarbazid in Alkohol bei Zimmertemperatur (HAAS, Soc. 89, 203). — Platten (aus Alkohol). F: 210,5° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Aceton oder Essigester.

**3 - [Acetyl - p - toluidino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{17}H_{21}O_2N =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \text{---} \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Kochen von Dimethyldihydroresorcin-mono-p-tolylimid (Bd. XII, S. 912) mit Essigsäureanhydrid (HAAS, Soc. 89, 197). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 95—97°. Leicht löslich in kaltem Chloroform, Alkohol, Äther. — Gibt keine Färbung mit  $\text{FeCl}_3$ . Liefert ein Semicarbazon.

**3 - [Acetyl - p - toluidino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - semicarbazon**  $C_{18}H_{23}O_2N_4 =$   
 $HC \begin{array}{c} \text{C}(\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{:N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CH}_2 \end{array} > \text{C}(\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Stehenlassen des 3-[Acetyl-p-toluidino]-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5) (s. o.) mit essigsäurem Semicarbazid in Alkohol bei Zimmertemperatur (HAAS, Soc. 89, 197). — Platten (aus Alkohol). Schmilzt je nach Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 216° und 221° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Aceton.

**3 - [Benzoyl - p - toluidino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - p - tolylimid**  $C_{29}H_{30}ON_2 = HC \begin{smallmatrix} C(N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$ . B. Durch Schütteln von Dimethyldihydroresorcin-bis-p-tolylimid (Bd. XII, S. 912) mit Benzoylchlorid und Kalilauge (HAAS, *Soc.* 89, 199). — Farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144—149° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Äther.

**3 - [3 - Amino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{14}H_{18}ON_2 = CH \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-[3-amino-anil], Bd. XIII, S. 44.

**N.N'-m-Phenylen-bis-[3-amino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)]**  $C_{22}H_{28}O_2N_2 = C_6H_4 \left[ NH \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ CH \cdot CO \end{smallmatrix} > CH_2 \right]_2$  ist desmotrop mit N.N'-m-Phenylen-bis-[dimethyldihydroresorcin-monoimid], Bd. XIII, S. 44.

**3 - [3 - Acetamino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{16}H_{20}O_2N_2 = CH \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-[3-acetamino-anil], Bd. XIII, S. 45.

**3 - [3 - Amino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5) - [3 - amino - anil]**  $C_{20}H_{24}N_4 = HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \\ C(:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-bis-[3-amino-anil], Bd. XIII, S. 44.

**3 - [4 - Amino - anilino] - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{14}H_{18}ON_2 = HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit Dimethyldihydroresorcin-mono-[4-amino-anil], Bd. XIII, S. 88.

**4 - Brom - 3 - anilino - 1.1 - dimethyl - cyclohexen - (3) - on - (5)**  $C_{14}H_{16}ONBr = BrC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3)_2$  ist desmotrop mit 4-Brom-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Bromdimethyldihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 206.

**2. Aminoderivat des 4-Methyl-1-methylen-cyclohexanon-(2)**  $C_8H_{12}O = (CH_3)_3(CH_2)C_6H_7O$ .

**4 - Methyl - 1 - anilinomethylen - cyclohexanon - (2)**  $C_{14}H_{17}ON = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C:CH \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 4-Methyl-1-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(2), Bd. XII, S. 206.

## 5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{16}O$ .

**1. Aminoderivat des 1-Methyl-3-methoxythyl-cyclohexanon-(2) [m-Menthen-(8(9))-ons-(2)]**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[CH_2 \cdot C(CH_3)]C_6H_8O$ .

**Oxim des 1-Benzylamino-m-menthen-(8(9))-ons-(2), Silvestrennitrolbenzylamin**  $C_{17}H_{24}ON_2 = H_2C \begin{smallmatrix} C(CH_3)(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C(:N \cdot OH) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus dem Nitrosochlorid des d-Silvestrens (Bd. V, S. 125) und Benzylamin in warmem Alkohol (WALLACH, A. 252, 135). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Rhombisch (bisphenoidisch) (BEYER, Z. Kr. 18, 305; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 443). F: 71—72° (W.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +185,6° (in Chloroform,  $p = 1,908$ ) (W., CONRADY, A. 252, 150). —  $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser) (W.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +79,2° (in verd. Alkohol,  $p = 1,571$ ) (W., C.).

**2. Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoxythyl-cyclohexen-(3)-ons-(2) [p-Menthen-(3)-ons-(2)]**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[(CH_3)_2CH]C_6H_8O$  (Bd. VII, S. 78).

**Oxim des 1-Amino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Amino-carvenon-oxim, Terpinen-nitrolamin**  $C_{10}H_{18}ON_2 = \begin{smallmatrix} CH_3 \\ H_2N \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ C(:N \cdot OH) \cdot CH \end{smallmatrix} > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Vermischen einer heißen Lösung von 5 g Terpinennitrosit (Bd. V, S. 127) in 20 ccm Alkohol mit 20 ccm wäbr. Ammoniak (D: 0,91) (WALLACH, A. 241, 321). — Nadeln (aus Wasser). F: 116—118°. Löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser und in Natronlauge. —  $C_{10}H_{18}ON_2 + HCl$ . Krystallinisch. Leicht löslich in Wasser.

**Oxim des 1-Methylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Methylamino-carvenon-oxim,**  
**Terpinennitrolmethylamin**  $C_{11}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Terpinennitrosit in warmem Alkohol mit 2 Mol.-Gew. Methylamin in konzentrierter wäßriger Lösung (WALLACH, A. 241, 319). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KRANTZ, Z. Kr. 14, 470; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 668). F: 141°. —  $C_{11}H_{20}ON_2 + HCl$ . Krystallinisch.

**Oxim des 1-Dimethylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Dimethylamino-carvenon-oxim,**  
**Terpinennitrol dimethylamin**  $C_{12}H_{22}ON_2 = (CH_3)_2N > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Terpinennitrosit und Dimethylamin (WALLACH, A. 241, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 160–161°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform.

**Oxim des 1-Äthylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Äthylamino-carvenon-oxim,**  
**Terpinennitroläthylamin**  $C_{12}H_{22}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Terpinennitrosit und Äthylamin (WALLACH, A. 241, 317). — Tafeln (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (KRANTZ, Z. Kr. 14, 471; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 668). F: 130–131°. Unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem Wasser, leicht in Äther, Chloroform und in kochendem Alkohol. — Liefert ein Nitrosoderivat [Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132° bis 133°]. —  $C_{12}H_{22}ON_2 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Oxim des 1-Diäthylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Diäthylamino-carvenon-oxim,**  
**Terpinennitrol diäthylamin**  $C_{14}H_{26}ON_2 = (C_2H_5)_2N > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Terpinennitrosit und Diäthylamin (WALLACH, A. 241, 319). — Krystalle (aus Alkohol). F: 117–118°.

**Oxim des 1-Isoamylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Isoamylamino-carvenon-oxim,**  
**Terpinennitrolisoamylamin**  $C_{15}H_{28}ON_2 = C_5H_{11} \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Terpinennitrosit und Isoamylamin (WALLACH, A. 241, 320). — Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (KRANTZ, Z. Kr. 14, 473; vgl. Groth, Ch. Kr. 3, 669). F: 118–119°. —  $C_{15}H_{28}ON_2 + HCl$ . Krystallinisch.

**Oxim des 1-Benzylamino-p-menthen-(3)-ons-(2), 1-Benzylamino-carvenon-oxim,**  
**Terpinennitrolbenzylamin**  $C_{17}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von 5 g Terpinennitrosit mit 5,5 g Benzylamin und 10 g Alkohol (WALLACH, A. 252, 134). — Blättchen (aus Alkohol). F: 137°. Ziemlich schwer löslich in Äther.

**3. Aminoderivate des 1-Methyl-4-methoxyphenyl-cyclohexanons-(2) [p-Menthen-(8(9))-ons-(2)]**  $C_{10}H_{16}O = (CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 83).

**Oxim des 1-Anilino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Anilino-dihydrocarvoxim,**  
**Limonennitrolanilin**  $C_{16}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH > C \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} < C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \cdot CH > C \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH_3 \\ \diagdown \end{smallmatrix}$ . Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen ( $\alpha$ -Reihe und  $\beta$ -Reihe) möglich, jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend. Vgl. hierzu auch WALLACH, B. 24, 1562.

a) **Limonen- $\alpha$ -nitrolanilin**  $C_{16}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7:N \cdot OH$ .

a) Rechtsdrehende Form, [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin. B. Wird neben geringeren Mengen von (linksdrehendem) [d-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin (S. 8) durch Erwärmen von 20 g [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrosochlorid (Bd. V, S. 135) mit 20 ccm Anilin und 30 ccm Alkohol erhalten; man trennt die Isomeren mittels konz. Salzsäure, worin das salzsaure Salz der  $\alpha$ -Form sehr wenig löslich, das Salz der  $\beta$ -Form leicht löslich ist; aus den salzsauren Salzen erhält man die Basen durch Einw. von Ammoniak (W., A. 270, 181; vgl. A. 252, 118). Aus [d-Limonen]- $\beta$ -nitrosochlorid (Bd. V, S. 136) erhält man mit Anilin in Alkohol ebenfalls als Hauptprodukt [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin, als Nebenprodukt [d-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin (W., A. 270, 181; vgl. A. 252, 113). — Harte Krystalle (aus verd. Methylalkohol), Tafeln (aus Alkohol). Monoklin (Bayer, Z. Kr. 18, 302; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 222). F: 112–113° (W., A. 252, 120). Löslich in  $2\frac{1}{2}$  Tln. kaltem Methylalkohol (W., A. 270, 182).  $[\alpha]_D^{25} = +102,25^\circ$  (in Chloroform,  $p = 7,071$ ) (W., A. 270, 182). Löslich in Eisessig, aus der Lösung fällt Wasser die Base wieder aus (W., A. 270, 186). — Spaltet beim Erhitzen Anilin ab (W., A. 270, 186). Gibt mit konzentrierter wäßriger Salzsäure das salzsaure Salz (W., A. 270, 181), mit methyl-



alkoholischem Chlorwasserstoff Hydrochlor-[d-limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin (S. 2) (W., A. 270, 187). — Salzsäures Salz  $C_{16}H_{22}ON_2 + HCl$ . Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol; schwach rechtsdrehend (W., A. 252, 121).

$\beta$ ) Linksdrehende Form, [l-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin. B. Analog der rechtsdrehenden Form aus den Nitrosochloriden des l-Limonens (Bd. V, S. 137) (W., A. 252, 113, 120). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). Monoklin (BEYER, Z. Kr. 18, 302; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 222). F: 112–113° (W., A. 252, 120).  $[\alpha]_D^{25}$ : –102,62° (in Chloroform,  $p = 7,344$ ) (W., A. 270, 183).

$\gamma$ ) Inaktive Form, Dipenten- $\alpha$ -nitrolanilin. B. Aus den optisch aktiven Komponenten in Alkohol (W., A. 252, 126). — F: 125–126°.

b) **Limonen- $\beta$ -nitrolanilin**  $C_{16}H_{22}ON_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7 \cdot N \cdot OH$ .

a) Linksdrehende Form, [d-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin. B. s. o. bei [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin. — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 153–154° (W., A. 252, 121). Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und kaltem Benzol, leicht in Chloroform und heißem Benzol; löslich in 4 Tln. heißem Alkohol;  $[\alpha]_D^{25}$ : –89,39° (in Chloroform,  $p = 5,133$ ) (W., A. 270, 184). Ist stärker basisch als [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin und bleibt beim Verdünnen der Eisessiglösung mit Wasser als Acetat in Lösung (W., A. 270, 186). — Beim Erhitzen wird unter Auftreten von Isonitrilgeruch Anilin abgespalten (W., A. 270, 187). Mit konzentrierter wäßriger Salzsäure entsteht das salzsaure Salz (W., A. 270, 181), mit methylalkoholischem Chlorwasserstoff Hydrochlor-[d-limonen]- $\beta$ -nitrolanilin (S. 2) (W., A. 270, 187).

$\beta$ ) Rechtsdrehende Form, [l-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin. B. Analog [d-Limonen]- $\beta$ -nitrolanilin. — F: 153° (W., B. 24, 1562).  $[\alpha]_D^{25}$ : +87,17° (in Chloroform,  $p = 6,117$ ) (W., A. 270, 185).

$\gamma$ ) Inaktive Form, Dipenten- $\beta$ -nitrolanilin. B. Aus den optisch aktiven Komponenten in Alkohol (W., A. 252, 126). — Verfilzte Kryställchen. F: 149°.

**Oxim des 1-Benzylamino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Benzylamino-dihydrocarvoxim, Limonennitrolbenzylamin**  $C_{17}H_{24}ON_2 =$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH > C \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ . Infolge des Vorhandenseins zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome sind zwei diastereoisomere Reihen ( $\alpha$ -Reihe und  $\beta$ -Reihe) möglich, jede zwei enantiostereoisomere aktive Formen und die zugehörige inaktive Form umfassend. Die unter a bis c aufgeführten Verbindungen bilden die  $\alpha$ -Reihe; die Verbindungen der leichter löslichen  $\beta$ -Reihe sind nicht rein erhalten (WALLACH, A. 252, 122).

a) Rechtsdrehende Form, [d-Limonen]-nitrolbenzylamin. B. Durch Erwärmen von 10 g [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrosochlorid (Bd. V, S. 135) mit 12 g Benzylamin in 40 ccm Alkohol (W., A. 252, 121). — Nadeln (aus Alkohol). F: 93° (W.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +163,8° (in Chloroform,  $p = 7,027$ ) (W., CONRADY, A. 252, 147). — Die Salze sind meist schwer löslich in Wasser, leichter in verd. Alkohol und zeigen umgekehrten Drehungssinn wie die freie Base (W.). —  $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser).  $[\alpha]_D^{25}$ : –82,26° (in verd. Alkohol,  $p = 3,975$ ) (W., C.). — Nitrat. Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser (W.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –81,5° (in verd. Alkohol,  $p = 1,034$ ) (W., C.). — d-Tartrat.  $[\alpha]_D^{25}$ : –49,93° (in verd. Alkohol,  $p = 1,133$ ) (W., C.). — l-Tartrat.  $[\alpha]_D^{25}$ : –69,9° (in verd. Alkohol,  $p = 0,968$ ) (W., C.).

b) Linksdrehende Form, [l-Limonen]-nitrolbenzylamin. B. Aus [l-Limonen]- $\alpha$ -nitrosochlorid und Benzylamin in Alkohol (W., A. 252, 121). — F: 93° (W.).  $[\alpha]_D^{25}$ : –163,6° (in Chloroform,  $p = 6,829$ ). —  $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$  (W.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +83,06° (in verd. Alkohol,  $p = 3,274$ ) (W., C.). — Nitrat.  $[\alpha]_D^{25}$ : +81,0° (in verd. Alkohol,  $p = 1,019$ ) (W., C.). — d-Tartrat.  $[\alpha]_D^{25}$ : +69,6° (in verd. Alkohol,  $p = 1,378$ ). — l-Tartrat.  $[\alpha]_D^{25}$ : +51,0° (in verd. Alkohol,  $p = 1,119$ ) (W., C.).

c) Inaktive Form, Dipenten-nitrolbenzylamin. B. Durch Kombination der optisch aktiven Formen (W., A. 252, 126). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Monoklin (sphenoidisch) (BEYER, Z. Kr. 18, 304; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 442). F: 109–110° (W.).

**Oxim des 1-Phenylnitrosamino-p-menthen-(8(9))-ons-(2), 1-Phenylnitrosamino-dihydrocarvoxim, N-Nitroso-limonennitrolanilin**  $C_{16}H_{21}O_2N_3 =$

$C_6H_5 \cdot N(NO) > C \begin{matrix} \swarrow CH_3 \\ \searrow CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C \begin{matrix} \swarrow CH_2 \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ . Zahl und Art der stereoisomeren Formen entsprechen denjenigen von Limonen-nitrolanilin (S. 7 und 8).

a) **N-Nitroso-limonen- $\alpha$ -nitrolanilin**  $C_{16}H_{21}O_2N_3 = [C_6H_5 \cdot N(NO)](CH_3)[CH_2:C(CH_3)]C_6H_7 \cdot N \cdot OH$ .

a) Rechtsdrehende Form, N-Nitroso-[d-limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin. B. Aus [d-Limonen]- $\alpha$ -nitrolanilin in Eisessig mit wäßr.  $NaNO_2$  (WALLACH, A. 270, 183). — Nadeln (aus Alkohol). F: 142° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in etwa 10 Tln. Äther oder Benzol, schwer löslich in kaltem Eisessig.  $[\alpha]_D^{25}$ : +46,2° (in Chloroform,  $p = 4,208$ ).



β) Linksdrehende Form, N-Nitroso-[l-limonen]-α-nitrolanilin. B. Aus [l-Limonen]-α-nitrolanilin in Eisessig mit wäbr. NaNO<sub>2</sub> (W., A. 270, 183). — F: 142° (Zers.). [α]<sub>D</sub><sup>20</sup>: —47,82° (in Chloroform, p = 4,291).

γ) Inaktive Form, N-Nitroso-dipenten-α-nitrolanilin. B. Durch Mischen der optisch aktiven Komponenten (W., A. 270, 184). — Krystalle. F: 147° (Zers.). Schwerer löslich als die aktiven Formen.

b) *N-Nitroso-limonen-β-nitrolanilin* C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> = [C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·N(NO)](CH<sub>3</sub>)(CH<sub>2</sub>:C(CH<sub>3</sub>))C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>:N·OH.

a) Sterisch dem d-Limonen entsprechende Form, N-Nitroso-[d-limonen]-β-nitrolanilin. B. Man reibt [d-Limonen]-β-nitrolanilin mit etwas konz. Salzsäure an, bringt das entstandene Salz durch Zusatz von viel Wasser in Lösung, fügt Eis zu und versetzt mit NaNO<sub>2</sub> in verdünnter wäbriger Lösung (WALLACH, A. 270, 185). — Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 136° (Zers.).

β) Sterisch dem l-Limonen entsprechende Form, N-Nitroso-[l-limonen]-β-nitrolanilin. B. Aus [l-Limonen]-β-nitrolanilin analog dem Enantiostereoisomeren (W., A. 270, 185). — F: 136° (Zers.).

γ) Inaktive Form, N-Nitroso-dipenten-β-nitrolanilin. B. Durch Mischen der optisch aktiven Komponenten (W., A. 270, 185). — F: 129°. Sehr leicht löslich, krystallisiert weniger gut als die aktiven Formen.

4. *Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O. Struktur des Kohlenstoffskeletts:  $\text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \text{C}-\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \diagdown \\ \diagdown \text{C} \diagup \end{array} \text{C}$ .

*Origanennitrolbensylamin* C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>:N·OH. B. Aus Origanen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 140), in Alkohol gelöst, und Benzylamin (PICKLES, Soc. 93, 869). — Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 104–105°.

5. *Aminoderivat des 1.1.5-Trimethyl-2-methylen-cyclohexanons-(3)* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>:)C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O.

1.1.5-Trimethyl-2-anilinomethylen-cyclohexanon-(3), Anilinomethylen-dihydroisophoron C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>ON = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·CH:C  $\begin{array}{c} \text{C}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \quad \text{CH}_2 \end{array}$  CH·CH<sub>3</sub> ist desmotrop mit 1.1.5-Trimethyl-2-phenyliminomethyl-cyclohexanon-(3), Bd. XII, S. 206.

6. *Aminoderivate des 2.6.6-Trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3) (Pinocamphons)* C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>O (Bd. VII, S. 95).

*Oxim des 2-Amino-2.6.6-trimethyl-bicyclo-[1.1.3]-heptanons-(3), Amino-pinocamphon-oxim, Pinennitrolamin* C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, s. nebenstehende Formel. B. Aus 20 g Pinennitrosochlorid (Bd. V, S. 153), suspendiert in 100 ccm absol. Alkohol, mit 25 ccm konz. Ammoniak bei 45° (LEACH, Soc. 91, 3). — Nadeln (aus Petroläther), Nadeln mit 1/2 Mol. H<sub>2</sub>O (aus Alkohol). Die wasserfreie Verbindung schmilzt bei 137°; die wasserhaltige Verbindung erweicht bei 117° und schmilzt bei 123–125°. Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, mäßig löslich in warmem Benzol, Aceton und Petroläther, sehr wenig in Äther. Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, löslich in verd. Ätzkalkalien. Reduziert FEHLINGSche Lösung. Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure Pinocamphon (Bd. VII, S. 95). — C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> + HCl. Nadeln (aus Alkohol); zersetzt sich bei 235–240°. — Oxalat. 2 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Prismen (aus verd. Alkohol). F: 235°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. — 2 C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub> + 2 HCl + PtCl<sub>4</sub>. Dunkelorange Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei 185°, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

*Pinennitrolpropylamin* C<sub>13</sub>H<sub>24</sub>ON<sub>2</sub> = HO·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>3</sub>. B. Aus Pinennitrosochlorid und Propylamin beim Erwärmen in alkoh. Lösung (WALLACH, FRÜSTÖCK, A. 268, 217). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 96°.

*Pinennitrol-β,γ-dibrom-propylamin* C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> = HO·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·NH·CH<sub>2</sub>·CHBr·CH<sub>2</sub>Br. B. Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht, wenn man Pinennitrolallylamin in Eisessig löst und unter Kühlung Brom bis zur beginnenden Rotfärbung hinzuffügt (W., F., A. 268, 219). — C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> + HBr. Krystalle (aus Alkohol). F: 163–164°.

*Pinennitrolisoamylamin* C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub> = HO·N:C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>·NH·C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. B. Aus Pinennitrosochlorid und Isoamylamin in warmem Alkohol (W., F., A. 268, 217). — Blättchen (aus 50%/igem Alkohol). F: 105–106°.

**Pinennitrolallylamin**  $C_{13}H_{22}ON_2 = HO \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . *B.* Aus Pinen-nitroschlorid und Allylamin in warmem Alkohol (W., F., A. 268, 217). — Krystalle mit 1 Mol. Alkohol (aus 90%igem Alkohol). F: 94°. —  $C_{13}H_{22}ON_2 + HBr$ . Nadeln (aus Wasser). F: 147°.

**Pinennitrolbenzylamin**  $C_{17}H_{24}ON_2 = HO \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Pinen-nitroschlorid und Benzylamin in Alkohol (WALLACH, A. 252, 130). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). Rhombisch bisphenoidisch (HINTZE, A. 252, 131; BEYER, Z. Kr. 18, 303; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 443). F: 122—123° (W.). —  $C_{17}H_{24}ON_2 + HCl$ . Prismen (aus Wasser) (W.).

**N-Benzal-pinennitrolamin**  $C_{17}H_{22}ON_2 = HO \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Pinennitrolamin in absol. Alkohol mit Benzaldehyd unter Erwärmung (LEACH, Soc. 91, 7). — Prismen (aus Alkohol). F: 162°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Chloroform, Benzol oder Äther, schwer in kaltem Petroläther.

**N-Salicylal-pinennitrolamin**  $C_{17}H_{22}O_2N_2 = HO \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus Pinennitrolamin in Alkohol mit Salicylaldehyd (LEACH, Soc. 91, 7). — Schwefelgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther, Eisessig, löslich in heißem Petroläther.

**N-Acetyl-pinennitrolamin**  $C_{12}H_{20}O_2N_2 = HO \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen des Pinennitrolamins mit Essigsäureanhydrid (LEACH, Soc. 91, 6). — Prismen (aus Alkohol). F: 224° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich schwer in Chloroform, Benzol, Äther, sehr wenig in Petroläther; löslich in Alkali und verdünnten Säuren.

**O,N-Dibenzoyl-pinennitrolamin**  $C_{24}H_{28}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Pinennitrolamin durch Benzoylierung nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (LEACH, Soc. 91, 6). — Prismen (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol, Chloroform, schwer in Äther, sehr wenig in Petroläther.

**O,N-Dianilinoformyl-pinennitrolamin**  $C_{24}H_{28}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot O \cdot N \cdot C_{10}H_{15} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Pinennitrolamin in heißem Benzol mit Phenylisocyanat (LEACH, Soc. 91, 6). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 133° (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer löslich in heißem Benzol.

## 7. Aminoderivate des 1.7.7-Trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanons - (2) (Camphers) $C_{10}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 101).

### $\alpha$ -Amino-campher und seine Derivate.

**3-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2)**,  $H_2C-C(CH_3)_2-CO$   
**3-Amino-campher,  $\alpha$ -Amino-campher, [Campheryl-(3)]-amin<sup>1)</sup>**  
 $C_{10}H_{17}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus  $\alpha$ -Nitro-campher  
 (Bd. VII, S. 128), gelöst in starker Kalilauge, mit Natriumamalgam  $H_2C-C(CH_3)_2-CH-NH_2$   
 (SCHIFF, B. 13, 1404). Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom- $\alpha'$ -nitro-campher (Bd. VII,  
 S. 133) durch Kochen mit Zinn und Eisessig (KACHLER, SPITZER, M. 4, 567). Aus  $\alpha$ -Triazo-  
 campher (Bd. VII, S. 133) mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinnchlorür und Salzsäure  
 (FORSTER, FIERZ, Soc. 87, 831). Aus gewöhnlichem  $\alpha$ -Isonitrosocampher (Bd. VII, S. 584) mit  
 Zinkstaub und Essigsäure (CLAISEN, MANASSE, A. 274, 90) oder mit Zinkstaub und wäbr.  
 Natronlauge (DUDEN, PRITZKOW, B. 32, 1539). Aus farblosem  $\alpha$ -Isonitrosocampher-methyläther  
 (Bd. VII, S. 586) mit Eisessig und Zinkstaub (FORSTER, Soc. 85, 895). Aus Campherchinonmono-  
 azin (Bd. VII, S. 590) in Alkohol mit Zinkstaub und Eisessig (ODDO, G. 27 II, 120). — *Darst.*  
 Man gibt 100 ccm Wasser zu einer Lösung von je 9 g Isonitrosocampher in 50 ccm Eisessig.  
 trägt allmählich 18 g Zinkstaub ein, erwärmt schließlich 1—2 Stdn., übersättigt mit Natron-  
 lauge und äthert aus (CL., M.); aus der getrockneten ätherischen Lösung scheidet man den  
 $\alpha$ -Amino-campher zweckmäßig durch Einleiten von  $CO_2$  als krystallinisches Carbonat ab  
 (RUPE, B. 28, 777). Man löst 100 g Isonitrosocampher in 400 ccm 33%iger Natronlauge +  
 400 ccm Wasser, versetzt allmählich mit ca. 120 g Zinkstaub, verdünnt nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde.  
 mit Wasser und äthert aus (D., Pr., B. 32, 1539). — Paraffinartige Masse von fischartig  
 basischem Geruch. Erweicht bei ca. 70°, ist erst bei 110° völlig geschmolzen (Fo.). Kp: 243°  
 bis 245° (CL., M.), 245° (D., Pr.), 246,4° (SCH.); Kp<sub>758</sub>: 242° (Fo.). Flüchtig mit Wasserdampf  
 (D., Pr., A. 307, 211). Leicht löslich in organischen Mitteln (CL., M.). Zieht  $CO_2$  an (CL.,  
 M.). — Spaltet beim Stehen langsam, beim Erhitzen auf ca. 100° rascher Wasser ab unter  
 Bildung der Verbindung  $C_{10}H_{15} \begin{smallmatrix} N \\ > \\ N \end{smallmatrix} C_{10}H_{15}$  (Syst. No. 3484) (D., Pr., A. 307, 215). Reduziert  
 FEHLINGSche Lösung, Silbersalze und Quecksilbersalze (SCH.). Wird durch Natrium und  
 siedenden Alkohol zu hochschmelzendem 3-Amino-borneol (Bd. XIII, S. 353) (D., MACINTYRE,

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

**B. 31, 1902**, durch Natrium und feuchten Äther zu niedrigschmelzendem 3-Amino-borneol reduziert (D., M., A. **313**, 66). Liefert in kalter Mineralsaurer Lösung mit Natriumnitritlösung Diazocampher (Syst. No. 3566) (ANGELI, *G.* **23** II, 351; **24** II, 318).  $\alpha$ -Amino-campher kondensiert sich mit Aldehyden oder  $\beta$ -Dioxoverbindungen zu Anhydroverbindungen  $\text{OC}_{10}\text{H}_{15} \cdot \text{N} : \text{CHR}$  bzw.  $\text{OC}_{10}\text{H}_{15} \cdot \text{N} : \text{C}(\text{R}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{R}'$  (D., TREFF, A. **313**, 26). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-campher mit 2 Mol.-Gew. Äthylenoxyd auf ca.  $100^\circ$  im geschlossenen Rohr entsteht 3-[Bis-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-campher (S. 12); wendet man nur 1 Mol.-Gew. Äthylenoxyd an, so wird ein Gemenge von 3-[Bis-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-campher mit (nicht isoliertem) 3-[( $\beta$ -Oxy-äthyl)-amino]-campher und unverändertem 3-Amino-campher erhalten (D., A. **307**, 191, 193). Beim Erhitzen von 3-Amino-campher mit Chloressigsäureäthylester entsteht N-[Campheryl-(3)]-glycin-äthylester (S. 16), beim Erhitzen mit Chloressigsäure und Soda entsteht Di-[campheryl-(3)]-amin (S. 13) (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3661). Die Einw. von Kaliumcyanat auf  $\alpha$ -Amino-campher in wäbrig-salzsaurer Lösung ergibt [Campheryl-(3)]-harnstoff (S. 14) (RUPE, *B.* **28**, 778; FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 113). Beim Erhitzen des  $\alpha$ -Amino-campfers mit seinem salzsauren Salz auf  $220$ – $230^\circ$  im geschlossenen Rohr entstehen neben anderen Produkten 2 isomere Verbindungen  $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{N}_2$  („Dicamphenpyrazine“) (Syst. No. 3485), Campherchinon und Campher (E., J., *B.* **35**, 3665). 3-Amino-campher reagiert mit Benzoldiazoniumsalz in Sodalösung unter Bildung von N-Phenyl-N'-[campheryl-(3)]-triazen (Syst. No. 2235) (FORSTER, GARLAND, *Soc.* **95**, 2057). — Physiologische Wirkung von salzsaurem 3-Amino-campher: FILEHNE, A. **274**, 91; LO MONACO, *Obdo, R. A. L.* [5] **6** II, 151. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON} + \text{HCl}$  (SCH.). Krystalle (aus Alkohol). F:  $223$ – $225^\circ$  (Bräunung) (CL., M.).  $226$ – $228^\circ$  (Zers.) (ODDO, *G.* **27** II, 121). — Hydrojodid. Nadeln (aus Wasser); F:  $252$ – $253^\circ$  (Zers.) (D., PR., *B.* **32**, 1539). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON} + \text{HNO}_2$ . Krystallinisch. Zersetzt sich stürmisch gegen  $100^\circ$  (CL., M.). — Saures Oxalat. Blättchen (aus Alkohol). F:  $194^\circ$ : schwer löslich in Alkohol und Wasser (D., PR., *B.* **32**, 1539). — Pikrat. Nadeln. Zersetzt sich bei  $191^\circ$  (D., PR., *B.* **32**, 1539). —  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$  (SCH.). Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol-Äther); ziemlich leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL., M.).

**3-Amino-campher-oxim**  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2 = \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{C:N}\cdot\text{OH} \\ \text{CH}\cdot\text{NH}_2 \end{array}$ . **B.** Aus 5 g salzsaurem

3-Amino-campher, 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 12 g Natriumacetat in 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad (4–6 Std.) (LAPWORTH, HARVEY, *Soc.* **81**, 550). — Blättchen oder Prismen (aus Benzol). F:  $144$ – $145^\circ$ ; sublimiert bei vorsichtigem Erwärmen; ziemlich löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform, praktisch unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+60,5^\circ$  (in  $1\%$ iger, absolut alkoholischer Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+36,7^\circ$  (in  $1\%$ iger Lösung in verd. Salzsäure) (L., H.). Leicht löslich in verd. Mineralsäuren, löslich in überschüssigen Ätzalkalien (L., H.). — Bei schwachem Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Geruch nach Campheroxim, bei höherem tiefergehende Zersetzung ein (L., H.). Bei der Reduktion entsteht Bornylendiamin (Bd. XIII, S. 6) (DUDEN, D. R. P. 160103; *C.* **1905** II, 178). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2 + \text{HCl}$ . Rechteckige Prismen mit  $1 \text{H}_2\text{O}$ ; sehr leicht löslich in Alkohol, noch leichter in Wasser;  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+27,6^\circ$  (in  $2\%$ iger wäbriger Lösung) (L., H.). —  $2 \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{ON}_2 + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol mit Äther); F:  $209$ – $211^\circ$  (Zers.); leicht löslich in Wasser (L., H.).

**3-Methylamino-campher**  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON} = \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3 \end{array}$ . **B.** Neben 3-Dimethyl-

amino-campher bei der Einw. von  $\text{CH}_3\text{I}$  auf 3-Amino-campher in Äther und Durchschütteln mit Natronlauge (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1541; KNORR, D. R. P. 105498; *C.* **1900** I, 738). Aus  $\alpha$ -Isonitroso-campher-N-methyläther (Bd. VII, S. 587) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (FORSTER, *Soc.* **85**, 897). — In Kältemischung erstarrendes Öl.  $\text{Kp}_{760}$ :  $241^\circ$  (korr.) (D., PR.);  $\text{Kp}_{760}$ :  $237$ – $238^\circ$  (Fo.). — Liefert in wäbrig-salzsaurer Lösung mit Kaliumcyanat N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff (S. 15) (D., P.; Fo., FIERZ, *Soc.* **87**, 118). Reagiert mit Benzoldiazoniumsalz in Sodalösung unter Bildung von N-Methyl-N'-phenyl-N-[campheryl-(3)]-triazen (Syst. No. 2235) (Fo., GARLAND, *Soc.* **95**, 2066). — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol-Äther); F:  $228^\circ$  (Zers.); leicht löslich in Wasser (D., PR.). — Hydrojodid. Prismen; F:  $201$ – $202^\circ$ ; schwerer löslich als das Hydrochlorid (D., PR.). — Saures Oxalat. Säulen; F:  $191^\circ$ ; löslich in Wasser und Alkohol (D., PR.). — Pikrat  $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_7\text{N}_3$ . Nadeln (aus Wasser); F:  $187^\circ$  (D., PR.). —  $2 \text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rote Nadeln (aus Alkohol); schwärzt sich bei  $115^\circ$  (Fo.).

**3-Dimethylamino-campher**  $\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{C}_8\text{H}_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{CH}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ . **B.** Entsteht neben 3-Methylamino-campher, wenn man 3-Amino-campher in Äther mit Methyljodid behandelt,

das Reaktionsgemisch mit Natronlauge durchschüttelt und noch einige Stunden stehen läßt (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **22**, 1540). Aus farblosem  $\alpha$ -Isonitroso-campher-methyläther (Bd. VII, S. 586) und Methylmagnesiumjodid in Äther (FORSTER, *Soc.* **87**, 239). Aus dem farblosen Benzoyl- $\alpha$ -isonitrosocampher (Bd. VII, S. 588) mit Methylmagnesiumjodid (Fo.). — Prismen (aus Petroläther). F:  $37^\circ$  (D., P.). Kp<sub>745</sub>:  $242-243^\circ$  (D., P.).  $[a]_D^{20}$ :  $+50,0^\circ$  (0,8497 g in 25 ccm absol. Alkohol) (F.). — Gibt mit Natrium und Alkohol 3-Dimethylamino-borneol (Bd. XIII, S. 353) (D., P.). — Hydrochlorid. Sechseckige Prismen (aus Alkohol); F:  $220-222^\circ$  (D., P.). — Hydrojodid. Flache Nadeln (aus Wasser); F:  $251^\circ$  (Zers.) (F.),  $243^\circ$  (D., P.); schwer löslich in kaltem Wasser (D., P.). — Acetat. Nadeln (aus Wasser); F:  $251^\circ$  (Zers.) (F.). — Pikrat  $C_{12}H_{21}ON + C_6H_3O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol); F:  $213^\circ$  (Zers.) (D., P.),  $220^\circ$  (Zers.) (F.); schwer löslich in heißem Alkohol (F.). — Chloroplatinat. Orange Platten; F:  $211^\circ$  (Zers.); sehr wenig löslich in heißem Alkohol (F.).

**3-Dimethylamino-campher-hydroxymethylat, Trimethyl-[campheryl-(3)]-ammoniumhydroxyd**  $(C_{13}H_{25}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH \end{smallmatrix})$ . B. Das Jodid entsteht aus 3-Dimethylamino-campher und Methyljodid in Äther (DUDEN, PRITZKOW, *B.* **32**, 1543). Das Jodid liefert bei der Benzoylierung nach SCHOTTEN-BAUMANN das O-Benzoylderivat der Enolform (Bd. XIII, S. 354) (RARE, SCHNEIDER, *B.* **41**, 876). — Jodid. Viereckige Tafeln (aus Methylalkohol mit Äther); F:  $206^\circ$ ; leicht löslich in Wasser, Chloroform und Alkohol (D., Pr.). — Chloroplatinat  $2 C_{13}H_{24}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. Zersetzt sich bei  $228^\circ$  (D., P.).

**3-Anilino-campher**  $C_{16}H_{21}ON = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix})$ . B. Man schüttelt eine äther. Lösung von 3-Phenylimino-campher (Bd. XII, S. 206) mit 10%iger Kalilauge und Zinkstaub bis zur Entfärbung (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 950). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $80^\circ$ . Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten, schwer in siedendem Wasser.  $[a]_D^{20}$ :  $+127,0^\circ$  (0,0902 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch  $PtCl_4$  oxydiert. Liefert ein N-Nitrosoderivat (S. 17).

**3-[4-Chlor-anilino]-campher**  $C_{16}H_{20}ONCl = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \end{smallmatrix})$ . B. Aus 3-[4-Chlor-phenylimino]-campher (Bd. XII, S. 610) in Eisessig mit Zinkstaub (F., Th., *Soc.* **95**, 954). — Sechseckige Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $98^\circ$ ; leicht löslich in organischen Flüssigkeiten;  $[a]_D^{20}$ :  $+93,9^\circ$  (0,0931 g in 25 ccm Chloroform).

**3-[Methyl-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-campher**  $C_{13}H_{23}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \end{smallmatrix})$ . B. Aus 3-Methylamino-campher (S. 11) und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) bei  $100^\circ$  im Einschlußrohr (DUDEN, *A.* **307**, 195). — Geruchloses, dickes Öl. Mit Wasserdampf schwer flüchtig. — Beim Erhitzen mit Säuren oder durch Destillation entsteht die Verbindung  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot O \cdot CH_2 \\ \diagdown \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix})$  (Syst. No. 4193).

**3-[Bis-( $\beta$ -oxy-äthyl)-amino]-campher**  $C_{14}H_{25}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH)_2 \end{smallmatrix})$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-campher, 2 Mol.-Gew. Äthylenoxyd und etwas Äther bei  $100^\circ$  bis  $110^\circ$  im Einschlußrohr (DUDEN, *A.* **307**, 191). — Öl, das auch im Kältegemisch nicht erstarrt. Mit Wasserdampf nicht flüchtig. Ziemlich löslich in kaltem Wasser; scheidet sich beim Erhitzen als Öl ab. Reduziert heiße FEHLINGSche Lösung. Geht bei der Destillation oder beim Erhitzen mit verd. Säuren in die Verbindung  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot O \cdot CH_2 \\ \diagdown \cdot N(CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH) \cdot CH_2 \end{smallmatrix})$  (Syst. No. 4193) über. — Pikrat  $C_{14}H_{25}O_3N + C_6H_3O_7N_3$ . Blättchen (aus Alkohol). F:  $139-140^\circ$  (Zers.).

**3-[4-Oxy-anilino]-campher**  $C_{16}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH \end{smallmatrix})$ . B. Man schüttelt eine alkal. Lösung von 3-[4-Oxy-phenylimino]-campher (Bd. XIII, S. 455) unter Ausschluß von Luft bis zur Entfärbung mit Zinkstaub (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* **95**, 951). — Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $171^\circ$ . Löslich in organischen Flüssigkeiten.  $[a]_D^{20}$ :  $+83,1^\circ$  (0,0978 g in 25 ccm Chloroform). Löslich in Natronlauge und Sodalösung; die alkal. Lösung wird an der Luft schnell rot.

**3-p-Anisidino-campher**  $C_{17}H_{23}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \end{smallmatrix})$ . B. Beim Eintragen von Zinkstaub in die Lösung von 3-[4-Methoxy-phenylimino]-campher (Bd. XIII,

S. 456) in Eisessig bis zur Entfärbung (F., Th., Soc. 95, 952). — Sechsseitige Prismen (aus Alkohol). F: 101°. Sehr leicht löslich in organischen Flüssigkeiten.  $[a]_D^{20}$ : + 68.3° (0,0915 g in 25 ccm Chloroform).

**3-p-Phenetidino-campher**  $C_{18}H_{25}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-[4-Äthoxy-phenylimino]-campher (Bd. XIII, S. 456) mittels Zinkstaub in wäbr. Kalilauge oder in Eisessig (F., Th., Soc. 95, 953). — Öl. —  $C_{18}H_{25}O_2N \cdot HCl$ . Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei 210°;  $[a]_D^{20}$ : + 101,9° (0,1880 g in 25 ccm Alkohol).

**3-Benzalamino-campher-oxim**  $C_{17}H_{22}ON_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} C:N:OH \\ \diagup \\ CH \cdot N:CH \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Amino-campher-oxim (S. 11) und Benzaldehyd in wenig Alkohol (LAPWORTH, HARVEY, Soc. 81, 555). — Prismen (aus Alkohol). F: 153—154°. Ziemlich löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in verd. Natronlauge, leicht löslich in verd. Salzsäure. — Wird durch kurzes Erwärmen mit mäßig konz. Salzsäure hydrolysiert unter Bildung von Benzaldehyd und 3-Amino-campher-oxim.

**Acetylaceton-mono-[campheryl-(3)-imid]**  $C_{15}H_{23}O_2N =$   
 $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Amino-campher und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) in Gegenwart von etwas Äther (DUDEN, TREFF, A. 313, 32). — Nadeln (aus Methyloalkohol oder Äther-Ligroin). F: 88°. Leicht löslich in organischen Mitteln, praktisch unlöslich in Wasser. — Wird durch alkoh. Natriumäthylat in die isomere Verbindung  
 $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} C(OH) \cdot CH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagup \\ CH \cdot N:C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3239) umgelagert.

**Benzoylaceton-mono-[campheryl-(3)-imid]**  $C_{20}H_{25}O_2N =$   
 $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot N:C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Amino-campher und Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) auf dem Wasserbade (D., T., A. 313, 56). — Prismen (aus Alkohol). F: 111°. In organischen Mitteln, außer Ligroin, leicht löslich. — Wird durch Einw. von alkoh. Natriumäthylat und Erhitzen des entstandenen Zwischenproduktes auf 100° in das Pyrrolderivat  
 $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} C \text{---} C \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3187) übergeführt.

**3.3'-Imino-di-campher, Di-[campheryl-(3)-amin]**  $C_{20}H_{31}O_2N = \left[ C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \end{smallmatrix} \right]_2 NH$ . B. Neben anderen Produkten durch 24-stdg. Erwärmen von 100 g 3-Amino-campher mit 60 g entwässelter Soda und 30 g Chloressigsäure (EINHORN, JAHN, B. 35, 3662). — Nadeln (aus Petroläther). Sintert bei 160°, schmilzt bei 181—182° unter Zersetzung. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Löslich in organischen Mitteln, unlöslich in Wasser; schwache Base. Wird von Natrium + Alkohol zu 3.3'-Imino-di-borneol (Bd. XIII, S. 353) reduziert. Giftig. —  $C_{20}H_{31}O_2N + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F: 220—222°. Löslich in Chloroform, unlöslich in Wasser. Leicht löslich in wäbr. und äther. Salzsäure. —  $C_{20}H_{31}O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 212°. Löslich in viel kaltem angesäuertem Wasser. — Pikrat  $C_{20}H_{31}O_2N + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 185°.

**3-Formamino-campher**  $C_{11}H_{17}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot NH \cdot CHO \end{smallmatrix}$ . B. Beim Kochen von 3-Amino-campher mit Ameisensäure (CLAISEN, MANASSE, A. 274, 93). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F: 87° (M., B. 31, 3260). Ziemlich löslich in warmem Wasser (C., M.).

**3-Acetamino-campher**  $C_{12}H_{19}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Amino-campher in wenig Äther mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (CLAISEN, MANASSE, A. 274, 93). Man gibt nach und nach Zinkstaub zu einer Lösung von gewöhnlichem  $\alpha$ -Isos-nitroso-campher in viel Eisessig und erhitzt einige Stunden (C., M.). — Blättchen (aus Benzol). F: 121—122° (M., B. 31, 3260). Löslich in heißem Wasser (C., M.).

**3-[Acetylmethylamino]-campher**  $C_{13}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Durch Erwärmen von 3-Methylamino-campher mit Essigsäureanhydrid (DUDEN, PRITZKOW, B. 32, 1541). — Farblose Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 105°.

**3-Benzamino-campher**  $C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Amino-campher durch 3-stdg. Erhitzen mit ca.  $1\frac{1}{2}$  Tln. Benzoesäureanhydrid auf  $130^\circ$  (CLAISEN, MANASSE, A. 274, 94) oder durch Benzoylieren nach SCHOTTEN-BAUMANN (FORSTER, Soc. 85, 895). — Krystalle (aus Benzol oder aus Benzol + Ligroin). F:  $141^\circ$  (M., B. 31, 3260),  $132^\circ$  (F.). Kaum löslich in Wasser (C., M.).

**O.N-Dibenzoyl-[3-amino-campher-oxim]**  $C_{24}H_{26}O_3N_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup C:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus 3-Amino-campher-oxim (S. 11) und Benzoylchlorid + Natronlauge (LAPWORTH, HARVEY, Soc. 81, 552). — Prismen (aus Alkohol). F:  $146-147^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther.  $[a]_D^{20} = +104,8^0$  (0,3317 g in 25,1 ccm absol. Alkohol).

**[Campheryl-(3)]-carbamidsäure-methylester, [Campheryl-(3)]-urethylan**  $C_{13}H_{19}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat und Methylalkohol (FORSTER, FIERZ, Soc. 87, 121). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F:  $108^\circ$ . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.  $[a]_D^{20} = +43,5^0$  (0,2636 g in 25 ccm Chloroform).

**[Campheryl-(3)]-carbamidsäure-äthylester, [Campheryl-(3)]-urethan**  $C_{15}H_{21}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{smallmatrix}$ . B. Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat und Äthylalkohol (Fo., Fl., Soc. 87, 121). — Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $88^\circ$ . Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther.  $[a]_D^{20} = +38,3^0$  (0,5262 g in 25 ccm Chloroform).

**3-Ureido-campher, [Campheryl-(3)]-harnstoff**  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Man versetzt die filtrierte Lösung von 10 g 3-Amino-campher-carbonat in 150 ccm 2%iger Salzsäure mit 10 g Kaliumcyanat und läßt 1 Tag stehen (RUPE, B. 28, 778). Aus Pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) durch Schütteln mit verd. Salzsäure (FORSTER, FIERZ, Soc. 87, 115). — Nadeln (aus Benzol, Aceton oder verd. Alkohol). F:  $169^\circ$  (R.). Schwer löslich in Wasser, wenig in Äther, leicht in den übrigen organischen Mitteln (R.).  $[a]_D^{20} = +7,1^0$  (0,5275 g in 25 ccm absol. Alkohol) (Fo., Fl.). — Liefert mit Kaliumhypochlorit oder Kaliumhypobromit N.N'-Dihalogene-pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) (FORSTER, GROSSMANN, Soc. 80, 403). Wird durch Schütteln mit 10%iger Natronlauge in Pseudocampherylharnstoff verwandelt (Fo., Fl.). Verwandelt sich beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder beim Erhitzen mit  $ZnCl_2$  in die Verbindung  $C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup C \cdot NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} C \cdot NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 3566) (R.). Reagiert mit salpetriger Säure unter Bildung von [Campheryl-(3)]-isocyanat (S. 16) (Fo., Fl.).

**Pseudocampherylharnstoff**  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup C(OH) \cdot NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH - NH \\ \diagdown \end{smallmatrix} CO$  s. Syst. No. 3635.

**N-Bornyl-N'-[campheryl-(3)]-harnstoff**  $C_{21}H_{34}O_2N_2 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot HC \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} H_2C \\ \diagdown \end{smallmatrix} C_6H_{14}$ . B. Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat und Bornylamin (Bd. XII, S. 45) in Benzol (FORSTER, FIERZ, Soc. 87, 120). — Weiße Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F:  $305^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol.  $[a]_D^{20} = +28,6^0$  (0,2987 g in 25 ccm Chloroform).

**N.N'-Di-[campheryl-(3)]-harnstoff**  $C_{21}H_{32}O_3N_2 = [C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \end{smallmatrix}]_2CO$ . B. Aus [Campheryl-(3)]-isocyanat durch Erhitzen mit Wasser (Fo., Fl., Soc. 87, 120). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $261^\circ$ . Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Wasser.  $[a]_D^{20} = +38,2^0$  (0,502 g in 25 ccm Chloroform).

**[Campheryl-(3)]-thiocarbamidsäure-O-methylester**  $C_{13}H_{19}O_2NS = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \diagup CO \\ \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CS \cdot O \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$ . B. Aus [Campheryl-(3)]-isothiocyanat (S. 16) beim Erhitzen mit absol. Methylalkohol auf  $150^\circ$  (FORSTER, JACKSON, Soc. 91, 1887). — Krystalle (aus Petroläther). F:  $118^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Benzol, Essigester.  $[a]_D^{20} = +108,6^0$  (0,3645 g in 25 ccm Chloroform).

**3-Thioureido-campher, [Campheryl-(3)]-thioharnstoff**  $C_{11}H_{15}ON_2S =$ 

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  . B. Beim Einleiten von Ammoniak in die Chloroformlösung von [Campheryl-(3)]-isothiocyanat (F., J., Soc. 91, 1886). — Blättchen (aus Wasser). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser und heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : -44,9° (0,2640 g in 25 ccm Chloroform). — Salpetrige Säure erzeugt [Campheryl-(3)]-isothiocyanat.

**N.N'-Di-[campheryl-(3)]-thioharnstoff**  $C_{22}H_{32}O_2N_2S =$   $\left[ C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \end{array} \right]_2 \text{CS}$  . B.

Aus [Campheryl-(3)]-isothiocyanat durch Einw. von Wasser, Säuren und Basen (F., J., Soc. 91, 1887). — Tafeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer in Äther, Essigester, Methylalkohol, Benzol, unlöslich in kaltem Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +54,3° (0,4832 g in 25 ccm Aceton). Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren, wird durch konz. Salzsäure nicht verändert.

**[Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure**  $C_{11}H_{17}ONS_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2 \end{array}$  . B.

Aus 3-Amino-campher in Äther mit Schwefelkohlenstoff (F., J., Soc. 91, 1881). — Tafeln (aus Methylalkohol). F: 128° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Äther, heißem Methylalkohol, Alkohol, schwer in heißem Benzol und kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +21,5° (0,2614 g in 25 ccm Aceton). Löslich in wäbr. Ätzalkalien und in Sodälösung. Die Lösung in wäbr. Kalilauge ist inaktiv. — Die Lösung in Aceton färbt sich beim Stehen am Licht gelb und wird linksdrehend infolge Bildung von [Campheryl-(3)]-isothiocyanat. Liefert in äther. Lösung mit Amylnitrit die Verbindung  $C_{11}H_{15}ONS_2$  (s. u.). Bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin oder bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht [Campheryl-(3)]-isothiocyanat.

Verbindung  $C_{11}H_{15}ONS_2$ . B. Aus gleichen Teilen [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure und Amylnitrit in trockenem Äther (F., J., Soc. 91, 1885). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). Schmilzt bei 116° (Zers.), nachdem bei 110° Gelbfärbung eingetreten ist. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, löslich in Aceton, Essigester, schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +101,7° (0,3072 g in 25 ccm Chloroform). Zerfällt leicht in [Campheryl-(3)]-isothiocyanat und Schwefel.

**[Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure-methylester**  $C_{12}H_{19}ONS_2 =$ 

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS}_2 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  . B. Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure, Natriummethylatlösung und Methyljodid (F., J., Soc. 91, 1883). — Nadeln (aus Petroläther). F: 147°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Äther, Essigester, weniger in Alkohol, Methylalkohol, sehr wenig in kaltem Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : +114,6° (1,0450 g in 25 ccm Chloroform). — Zerfällt bei 170° in [Campheryl-(3)]-isothiocyanat und Methylmercaptan.

**Benzoessäure-{[campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure}-anhydrid**  $C_{18}H_{21}O_2N_2S_2 =$ 

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{S} \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5 \end{array}$  . B. Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure in trockenem Äther mit Benzoylchlorid (F., J., Soc. 91, 1884). — Farblose Nadeln (aus Petroläther). F: 105°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton, Essigester, weniger in Alkohol, Methylalkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ : +52,3° (0,2865 g in 25 ccm Chloroform). — Geht beim Erwärmen in Lösungen in [Campheryl-(3)]-isothiocyanat über.

**3-Ureido-campher-oxim**  $C_{11}H_{19}O_3N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C:N:OH} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  . B. Aus salz-

saurem 3-Amino-campher-oxim und Kaliumcyanat in warmer wäbriger Lösung (LAPWORTH, HARVEY, Soc. 81, 553). — Krystallisiert aus der konz. heißen Lösung in Methylalkohol bei schnellem Abkühlen in Nadeln, bei langsamem in sechseckigen Platten. Schmelzpunkt beider Formen: 203—204°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol.  $[\alpha]_D^{20}$ : +40,9° (0,2333 g in 25 ccm absol. Alkohol).

**O.N-Dianilinoformyl-[3-amino-campher-oxim]**  $C_{24}H_{28}O_3N_4 =$ 

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C:N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$  . B. Aus 3-Amino-campher-oxim und Phenylisocyanat in absol. Äther (L., H., Soc. 81, 554). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 175—177°. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol, sehr wenig in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ : -56,6° (0,2603 g in 25 ccm absol. Alkohol).

**N-Methyl-N-[campheryl-(3)]-harnstoff**  $C_{11}H_{20}O_2N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  .

B. Aus dem salzsauren Salz des 3-Methylamino-campfers (S. 11) und Kaliumcyanat (DUDEN,



PRITZKOW, *B.* **32**, 1542). — Rechteckige Tafeln (aus Alkohol), Nadeln (aus Benzol).  $F: 185^{\circ}$  (D., P.),  $189^{\circ}$  (Gasentw.) (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 118).  $[\alpha]_D: -20^{\circ}$  (0,4823 g in 25 ccm Chloroform) (Fo., Fl.). — Liefert mit Kaliumhypochlorit oder Kaliumhypobromit N-Halogenpseudomethylcampherylharnstoff (Syst. No. 3635) (FORSTER, GROSSMANN, *Soc.* **89**, 403). Ist gegen  $HNO_2$  und gegen Hydroxylamin indifferent (Fo., Fl.). Wird durch Schütteln mit 10%iger Natronlauge in Pseudomethylcampherylharnstoff (Syst. No. 3635) verwandelt (Fo., Fl.).

[Campheryl - (3)] - isocyanat, [Campheryl - (3)] - carbonimid  $C_{11}H_{15}O_2N =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot N : CO \end{array}$  B. Aus [Campheryl-(3)]-harnstoff (S. 14) mit verd. Salzsäure und Natriumnitrit unter Kühlung (FORSTER, FIERZ, *Soc.* **87**, 118). Aus Pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) mit verd. Salzsäure und  $NaNO_2$ , wenn nicht gekühlt wird (Fo., Fl.). Aus frisch bereitetem Nitroso-pseudocampherylharnstoff (Syst. No. 3635) unter der Einw. von heißem Wasser (Fo., Fl.). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser).  $F: 77^{\circ}$ .  $[\alpha]_D: -124,5^{\circ}$  (0,4745 g in 25 ccm Chloroform). — Wird durch heißes Wasser in N,N'-Di-[campheryl-(3)]-harnstoff (S. 14) verwandelt. Reagiert mit Alkohol unter Bildung von [Campheryl-(3)]-urethan (S. 14). mit Piperidin unter Bildung der Verbindung  $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot NH \cdot CO \cdot NC_5H_{10} \end{array}$  (Syst. No. 3038).

[Campheryl - (3)] - isothiocyanat, [Campheryl - (3)] - senföel  $C_{11}H_{15}ONS =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot N : CS \end{array}$  B. Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure (S. 15) bei der Einw. von Benzoylchlorid in Pyridin unter Kühlung (FORSTER, JACKSON, *Soc.* **91**, 1885). Aus [Campheryl-(3)]-dithiocarbamidsäure in Alkohol mit konz. Salzsäure und  $NaNO_2$  unter Kühlung (F., J.). — Prismen (aus absol. Alkohol).  $F: 106,5^{\circ}$ . Leicht löslich in Benzol, löslich in siedendem Petroläther, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.  $[\alpha]_D: -114,1^{\circ}$  (0,2263 g in 25 ccm absol. Alkohol); die Drehung nimmt beim Stehen der Lösung ab.

N-[Campheryl-(3)]-glycin-äthylester  $C_{14}H_{23}O_3N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$

B. Durch Erhitzen von 15 g 3-Amino-campher mit 11 g Chloressigester (EINHORN, JAHN, *B.* **35**, 3661). — Öl. — Liefert beim Kochen mit Wasser Glykokoll und andere Produkte. —  $C_{14}H_{23}O_3N + HCl$ . Nadelchen.  $F: 188^{\circ}$  (Zers.). Löslich in Wasser, Alkohol, unlöslich in Äther. Schmeckt bitter. Starkes Blutgift.

N-[Campheryl-(3)]-glycin-menthylester  $C_{22}H_{37}O_3N =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{19} \end{array}$  B. Aus Chloressigsäure-menthylester (Bd. VI. S. 32) und 3-Amino-campher bei  $80^{\circ}$  (EINHORN, JAHN, *Ar.* **240**, 648). — Zäh, gelbe Masse. —  $C_{22}H_{37}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol und Essigester).  $F: 208^{\circ}$ . Leicht löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Äther. Starkes Blutgift.

N-[Campheryl-(3)]-glycin-bornylester  $C_{22}H_{35}O_3N =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_{17} \end{array}$  B. Aus Chloressigsäure-bornylester (Bd. VI, S. 79) und 3-Amino-campher (Er., J., *Ar.* **240**, 651). — Honigartige Masse. —  $C_{22}H_{35}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol).  $F: 237^{\circ}$ . Leicht löslich in Essigester, kaum in Wasser. Physiologisch unwirksam. — Nitrat. Blättchen (aus Alkohol + Essigester).  $F: 186^{\circ}$ . Fast unlöslich in Wasser. — Sulfat. Blättchen (aus Äther + Essigester).  $F: 142^{\circ}$ . Fast unlöslich in Wasser.

$\beta$ -[Campheryl-(3)-imino]-buttersäure-äthylester bzw.  $\beta$ -[Campheryl-(3)-amino]-crotonsäure-äthylester  $C_{16}H_{25}O_3N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  bzw.

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  B. Aus 3-Amino-campher und Acetessigester in Gegenwart von etwas Äther (DUDEN, TREFF, *A.* **313**, 46). — Nadeln (aus Ligroin).  $F: 58^{\circ}$ . In organischen Mitteln sehr leicht löslich. — Mineralsäuren spalten in die Komponenten. Durch Stehenlassen mit alkoh. Natriumäthylat und Kochen des erhaltenen Zwischenprodukts in alkoh. Lösung erhält man das Pyrrolderivat  $C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown C \cdot NH \cdot C \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup C \\ \diagdown C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$  (Syst. No. 3253).

3-Methylnitrosamino-campher, Methyl-[campheryl-(3)]-nitrosamin  $C_{11}H_{15}O_2N_2 =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \cdot N(NO) \cdot CH_3 \end{array}$  B. Aus 3-Methylamino-campher mit Natriumnitrit und Schwefel-



säure unter Kühlung (DUDEN, PRITZKOW, *B.* 32, 1541). — Sechsseitige Prismen (aus verd. Alkohol), Nadelchen (aus Benzol-Ligroin). F: 78°. Nicht flüchtig mit Wasserdampf.

**3-Phenylnitrosamino-campher, Phenyl-[campheryl-(3)]-nitrosamin**  $C_{16}H_{20}O_2N_2 =$   
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{array} \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Nitrosierung des 3-Anilino-campfers (S. 12) (FORSTER, THORNLEY, *Soc.* 95, 950). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 81—83°. Leicht löslich in organischen Flüssigkeiten. Wird am Licht und an der Luft dunkler.

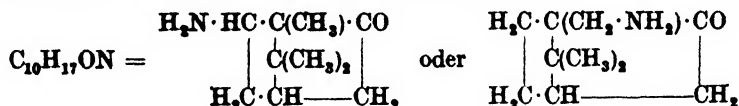
**N-Nitroso-di-[campheryl-(3)]-amin, Di-[campheryl-(3)]-nitrosamin**  $C_{20}H_{20}O_2N_2 =$   
 $[C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{array}]_2 \cdot N \cdot NO$ . B. Aus Di-[campheryl-(3)]-amin in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitrit (EINHORN, JAHN, *B.* 35, 3664). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

**N - Nitroso - N - [campheryl - (3)] - glycine - äthylester**  $C_{14}H_{22}O_4N_2 =$   
 $C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown CH \end{array} \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem N-[Campheryl-(3)]-glycine-äthylester (S. 16) in wäBr. Lösung mit  $NaNO_2$  (Et., J., *B.* 35, 3662). — Gelbliche Blättchen (aus Petroläther). F: 105°.

**7<sup>1</sup>-Brom-3-amino-campher,  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -amino-campher<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_{15}ONBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln einer Lösung von  $\pi$ -Brom- $\alpha$ -nitro-campher (Bd. VII, S. 132) in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (LAPWORTH, KIPPING, *Soc.* 69, 316). — Tafeln (aus Essigester). F: 159°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Petroläther. — Liefert mit Acetylchlorid ein bei 167—168° schmelzendes Acetylderivat. —  $C_{10}H_{15}ONBr + HCl$  Nadeln. F: ca. 220° (Zers.). — Oxalat. Blättchen. F: 200—201°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Wasser. — Chloroplatinat. Nadeln (aus Alkohol mit Äther + Petroläther). F: 220° (Zers.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther.

#### $\beta$ -Amino-campher und seine Derivate.

**6 oder 1<sup>1</sup>-Amino-1.7.7-trimethyl-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 6 oder 1<sup>1</sup>-Amino-campher,  $\beta$ -Amino-campher, [Campheryl-(6 oder 1<sup>1</sup>)]-amin, Isoaminocampher<sup>1)</sup>**



Zur Konstitution vgl. FORSTER, HOWARD, *Soc.* 103 [1913], 63; BURGESS, LOWRY, *Soc.* 127, [1925], 281. — B. Wird neben anderen Produkten erhalten, wenn man zu einem Gemisch von Campheroxim (Bd. VII, S. 112) mit 10 Tln. Wasser zunächst langsam, später in größeren Portionen 10 Tle. konz. Schwefelsäure gibt (TIEMANN, *B.* 30, 321), ferner wenn man Campheroxim mit 1 Tl. Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) (T., *B.* 30, 243), besser mit 2 Tln. Jodwasserstoffsäure (D: 1,96) erhitzt (T., *B.* 30, 321). Entsteht durch Einw. starker Mineralsäuren auf die Amide und Nitrile der  $\beta$ - und der  $\alpha$ -Campholensäure (Bd. IX, S. 70, 71, 72) (T., *B.* 28, 1085, 2168; 29, 3010). — Dickflüssiges, fischartig basisch riechendes Öl, das bei tiefer Temperatur zu Prismen vom Schmelzpunkt 39° erstarrt;  $Kp_{25}$ : 133—135°;  $Kp_{10}$ : 120°;  $D^{20}$ : 0,99855; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Essigester, Ligroin;  $n_D^{20}$ : 1,48128; sowohl in freiem Zustand wie als Salz optisch inaktiv; zieht  $CO_2$  an (T., *B.* 30, 322). — Reduziert FEHLINGSche Lösung und ammoniakalische Silberlösung nicht (T., *B.* 30, 322). Lagert sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in das Lactam der Aminodihydro- $\beta$ -campholensäure

$H_2C \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO$  (Syst. No. 3180) um (T., *B.* 30, 328). Freier Isoaminocampher  $(CH_3)_2C \begin{array}{c} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown C(CH_3) \end{array} \cdot NH$  geht bei mehrmonatigem Stehen in feuchtem Zustand in das Amid der Oxydihydro- $\beta$ -campholensäure (Bd. X, S. 25) über (T., *B.* 30, 329), während man aus salzsaurem Isoaminocampher beim Stehen der wäBr. Lösung das Lacton der Oxydihydro- $\beta$ -campholensäure (Syst. No. 2460) erhält (T., *B.* 28, 1084, 2170). Erhitzt man eine wäBr. Lösung des salzsauren Isoaminocampfers allmählich nicht ganz bis zum Kochen, so erhält man  $\beta$ -Campholensäure-

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

amid (Bd. IX, S. 70) (T., B. 28, 1083; 30, 326); kocht man dagegen einige Zeit, so entsteht das Lacton der Oxydihydro- $\beta$ -campholensäure (T., B. 30, 326). Einw. von Hydroxylamin auf das salzsaure Salz ergibt unter Abspaltung von Salmiak 2 isomere Verbindungen  $C_{10}H_{17}O_2N$  (s. u.) (T., B. 30, 330). — Isoaminocampher zeigt schwach toxische Wirkung (v. MERING, B. 30, 323). — Salze: T., B. 30, 323.  $C_{10}H_{17}ON + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 89°. — Oxalat. Krystallinisch; F: 145°. —  $C_{10}H_{17}ON + HCl + AuCl_3$ . Rotgelbe Blättchen; löslich in Äther. —  $2 C_{10}H_{17}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Hellgelbe Krystalle.

Verbindung  $C_{10}H_{17}O_2N$  vom Schmelzpunkt 165°. B. Bei Einw. von Hydroxylamin auf salzsauren Isoaminocampher in wäbr. Lösung (unter Abspaltung von  $NH_4Cl$ ) neben einer isomeren, leichter löslichen Verbindung vom Schmelzpunkt 111° (TIEMANN, B. 30, 329). — Weiße Prismen. F: 165°. Schwer in Wasser, kaum in Ligroin löslich. — Gibt beim Erwärmen mit verd. Salzsäure unter Abspaltung von Hydroxylamin das Lacton der Oxydihydro- $\beta$ -campholensäure (Syst. No. 2460).

Verbindung  $C_{10}H_{17}O_2N$  vom Schmelzpunkt 111°. B. Siehe o. bei der isomeren Verbindung vom Schmelzpunkt 165°. — Krystalle (aus Ligroin). F: 111°; in Wasser, Äther und heißem Ligroin leichter löslich als die isomere Verbindung (T., B. 30, 329).

$\beta$ -Dimethylamino-campher, N.N-Dimethyl-isoaminocampher  $C_{12}H_{21}ON = (CH_3)_2N \cdot C_8H_{13} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf Isoaminocampher in Äther (TIEMANN, B. 30, 323). — Intensiv riechendes Öl. Erstarrt bei niedriger Temperatur zu Nadeln. Kp: 268—274° (teilweise Zers.). Gibt beim Erhitzen mit Wasser Dimethylamin und das Lacton der Oxydihydro- $\beta$ -campholensäure (Syst. No. 2460). — Hydrochlorid. Krystalle. F: 140°. —  $C_{12}H_{21}ON + HI$ . Gelbliche Krystalle (aus Alkohol mit Äther). —  $2 C_{12}H_{21}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln.

## 6. Aminoderivat des 1-Methyl-4-methoxyäthyl-2-methylen-cyclohexanons-(3) $C_{11}H_{18}O = (CH_3)(CH_2)[(CH_3)_2CH]C_6H_6O$ .

2-Aminomethylen-menthon  $C_{11}H_{18}ON = CH_3 \cdot HC \begin{smallmatrix} CH_2 \\ \diagup \\ C:CH \cdot NH_2 \end{smallmatrix} \cdot CO \cdot CH \cdot CH(CH_3)_2$  ist desmotrop mit dem 2<sup>a</sup>-Imid des 2-Formyl-menthons, Bd. VII, S. 569.

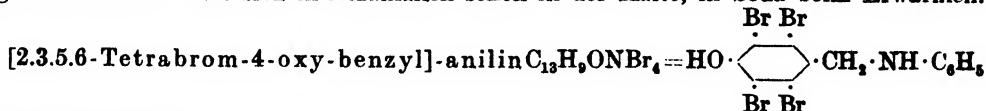
## c) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O$ .

### 1. Aminoderivat des Cyclopentadien-(1.3)-ons-(5) $C_5H_4O$ (Bd. VII, S. 144).

1.4-Dichlor-2-amino-cyclopentadien-(1.3)-on-(5)  $C_5H_3ONCl_2 = \begin{smallmatrix} HC \cdot C(NH_2) \\ \diagup \quad \diagdown \\ ClC \quad CO \end{smallmatrix} \cdot CCl$  ist desmotrop mit dem 3-Imid des 1.4-Dichlor-cyclopenten-(1)-dions-(3.5), Bd. VII, S. 570.

### 2. Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexadien-(2.5)-ons-(4) $C_7H_8O = CH_3 \cdot C_6H_5O$ (Bd. VII, S. 148).

2.3.5.6-Tetrabrom-1<sup>a</sup>-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (?)  $C_{13}H_5ONBr_4 = OC \begin{smallmatrix} CBr:CBr \\ \diagup \quad \diagdown \\ CBr:CBr \end{smallmatrix} CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5(?)$ . B. Aus 2.3.5.6-Tetrabrom-1-methylen-cyclohexadien-(2.5)-on-(4) (Bd. VII, S. 271) beim Erwärmen mit Anilin (ZINCKE, BOETTCHER, A. 343, 127). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol). F: 203—205° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig und Alkohol. Löst sich in Ätzalkalien schon in der Kälte, in Soda beim Erwärmen.



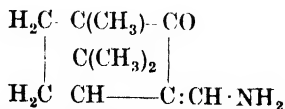
s. Bd. XIII, S. 610.

### 3. Aminoderivat einer Monooxo-Verbindung $C_{10}H_{14}O$ .

Aminoketon  $C_{10}H_{14}ON = H_2N \cdot C_{10}H_{13}O$ , erhalten aus 1.6.8-Tribrom-p-menthanon-(2), s. bei diesem, Bd. VII, S. 37.

#### 4. Aminoderivate des 1.7.7-Trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2) $C_{11}H_{16}O$ (Bd. VII, S. 163).

**3<sup>1</sup>-Amino-1.7.7-trimethyl-3-methylen-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-Aminomethylen-campher<sup>1)</sup>**  $C_{11}H_{17}ON$   
(s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-Iminomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.



**3-Methylaminomethylen-campher, „Methylcamphoformenamin“**  $C_{12}H_{19}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot NH \cdot CH_3 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Methyliminomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.

**3-Dimethylaminomethylen-campher, „Dimethylcamphoformenamin“**  
 $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 108, 111. — B. Aus dem Dimethylaminsalz der Dimethylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen auf 140° (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 248). — Krystalle (aus Aceton). F: 63°.

**3-Äthylaminomethylen-campher, „Äthylcamphoformenamin“**  $C_{13}H_{21}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot NH \cdot C_2H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Äthyliminomethyl-campher, Bd. VII, S. 594.

**3-Diäthylaminomethylen-campher, „Diäthylcamphoformenamin“**  $C_{15}H_{23}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot N(C_2H_5)_2 \end{array}$ . Zur Konstitution vgl. TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 108, 111. — B. Aus dem Diäthylaminsalz der Diäthylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (TINGLE, HOFFMAN, *Am.* **34**, 247). — Krystalle (aus Aceton). F: 153°.

**3-Diisobutylaminomethylen-campher, „Diisobutylcamphoformenamin“**  
 $C_{19}H_{33}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \end{array}$ . B. Aus Diisobutylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 114). — Platten (aus Aceton). F: 73–74°.

**3-Diisoamylaminomethylen-campher, „Diisoamylcamphoformenamin“**  
 $C_{21}H_{37}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot N[CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2 \end{array}$ . B. Aus Diisoamylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (T., W., *Am.* **39**, 116). — Krystalle (aus Essigester). F: 40°.

**3-Diamylaminomethylen-campher, „Diamylcamphoformenamin“**  $C_{21}H_{37}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot N(C_5H_{11})_2 \end{array}$ . B. Aus Diamylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. X, S. 798) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (T., W., *Am.* **39**, 115). — Platten (aus Essigester). F: 43°.

**3-Anilinomethylen-campher, „Phenylcamphoformenamin“**  $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Phenyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 206.

**3-[Nitroanilino-methylen]-campher**  $C_{17}H_{20}O_3N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \end{array}$  sind desmotrop mit den entsprechenden 3-[Nitrophenyliminomethyl]-camphern, Bd. XII, S. 691, 703, 718.

**3-[Methylanilino-methylen]-campher, „Methylphenylcamphoformenamin“**  
 $C_{18}H_{23}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ C:CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5 \end{array}$ . B. Aus Oxymethylen-campher (Bd. VII, S. 591) in Methylalkohol und Methylanilin in 50%iger (vgl. POPE, READ, *Soc.* **95**, 179) Essigsäure (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, *A.* **281**, 360). Durch 5-stdg. Erhitzen von 9 g Campheroxal-säure (Bd. X, S. 796) mit 4,3 g Methylanilin und 50 ccm Benzol im Druckrohr auf 120° (TINGLE, WILLIAMS, *Am.* **39**, 117). — Kurze Prismen (aus verdunstendem Chloroform). Rhombisch bipyramidal (SCHEMELCHER, *A.* **281**, 360; vgl. Groth, *Ch. Kr.* **4**, 223). F: 124° (B., C., S.;

<sup>1)</sup> Bezeichnung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

P., R.), 126° (T., W.).  $\alpha_D$ : +413° (in Alkohol) (HALLER, C. r. 136, 1223), +412,4° (in Benzol, 0,1273 g in 20 ccm Lösung) (P., R.).

3 - [Äthylanilino - methylen] - campher, „Äthylphenylcamphoformenamin“

$C_{19}H_{25}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Durch 5-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen Campheroxalsäure und Äthylanilin in Benzol im Druckrohr auf 120° (TINGLE, WILLIAMS, Am. 39, 118). — Dunkelgelbes viscoses Öl.  $Kp_{110}$ : 285°.

3 - [5-Nitro-2-methyl-anilinomethylen] - campher, „Nitrotolylcamphoformenamin“

$C_{18}H_{22}O_3N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 3-[5-Nitro-2-methylphenyliminomethyl]-campher, Bd. XII, S. 845.

3 - p-Toluidinomethylen - campher, „p-Tolylcamphoformenamin“  $C_{18}H_{23}ON =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 3-p-Tolyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 912.

3 - Benzylaminomethylen - campher, „Benzylcamphoformenamin“  $C_{18}H_{23}ON =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 3-Benzyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 1041.

3 - [Äthylbenzylamino - methylen] - campher, „Äthylbenzylcamphoformenamin“

$C_{20}H_{27}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Äthylbenzylamino-[campheryl-(3)]-glykolsäure (Bd. XII, S. 1066) beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (TINGLE, WILLIAMS, Am. 39, 119). — Krystalle (aus Alkohol). F: 57°.

3 - Dibenzylaminomethylen - campher, „Dibenzylcamphoformenamin“  $C_{25}H_{33}ON =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Campheroxalsäure und Dibenzylamin in absol. Alkohol bei 3-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 130° (TINGLE, WILLIAMS, Am. 39, 117). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°.

3 - [a-Phenäthylamino - methylen] - campher  $C_{19}H_{25}ON =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 3-[a-Phenäthylimino-methyl]-campher, Bd. XII, S. 1092 und 1093.

3 - [(ac. - Tetrahydro -  $\beta$  - naphthylamino) - methylen] - campher  $C_{21}H_{27}ON =$

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}$  ist desmotrop mit 3-[(ac.-Tetrahydro- $\beta$ -naphthylimino)-methyl]-campher, Bd. XII, S. 1202.

3 -  $\beta$  - Naphthylaminomethylen - campher, „ $\beta$  - Naphthylcamphoformenamin“

$C_{21}H_{23}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  ist desmotrop mit 3- $\beta$ -Naphthyliminomethyl-campher, Bd. XII, S. 1282.

3 - [4 - Oxy - anilinomethylen] - campher, „p-Oxyphenylcamphoformenamin“

$C_{17}H_{21}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  ist desmotrop mit 3-[(4-Oxy-phenylimino)-methyl]-campher, Bd. XIII, S. 456.

Imino - bis - methylen campher  $C_{22}H_{31}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot NH \cdot CH: \begin{array}{c} \diagup OC \\ \diagdown \end{array} C_8H_{14}$  bezw.

$C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot N:CH \cdot \begin{array}{c} \diagup OC \\ \diagdown \end{array} C_8H_{14}$ . B. Aus 3-Aminomethylen-campher (Bd. VII, S. 594) durch Lösen in konz. Salzsäure oder durch Erhitzen mit Oxymethylen campher (Bd. VII, S. 591) auf 200—210° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, A. 281, 357). — Kryställchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 220—221°. Löslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig, Alkohol, sehr wenig löslich in heißem Wasser.

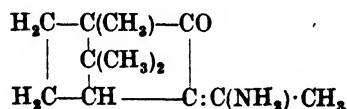
3 - [(Acetyl-p-toluidino) - methylen] - campher, „Acetyl-p-tolylcamphoformenamin“

$C_{20}H_{25}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \diagup CO \\ \diagdown \end{array} C:CH \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 3-p-Toluidinomethylen-campher (Bd. XII, S. 912) in absol. Äther mit Acetylchlorid (TINGLE, HOFFMAN, Am. 34, 253). — Nadeln (aus Alkohol). F: 161°.

3 - [Benzolsulfonylanilino - methylen] - campher, „Phenylcamphoformenamin-phenylsulfon“  $C_{23}H_{25}O_2NS = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \\ \text{C} : \text{CH} \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ . B. Aus Benzolsulfochlorid und 3-Anilinomethylen-campher (Bd. XII, S. 206) in Gegenwart von NaOH (T., H., *Am.* 84, 254). — Nadeln (aus Benzol). F: 133°.

5. Aminoderivat des 1.7.7-Trimethyl-3-äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanons-(2)  $C_{12}H_{18}O$  (Bd. VII, S. 165).

3<sup>1</sup>-Ämino-1.7.7-trimethyl-3-äthyliden-bicyclo-[1.2.2]-heptanon-(2), 3-[α-Amino-äthyliden]-campher<sup>1)</sup>  $C_{12}H_{19}ON$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-[α-Imino-äthyl]-campher, Bd. VII, S. 597.



6. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{15}H_{24}O$ .

Humulennitrolbenzylamin  $C_{22}H_{33}ON_2 = \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}_{15}\text{H}_{23} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Man erhitzt Humulennitrosochlorid (Bd. V, S. 462) mit überschüssigem Benzylamin nicht ganz bis zum Sieden (CHAPMAN, *Soc.* 67, 781). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 136° (CH.), 132° bis 133° (FICHTER, KATZ, *B.* 32, 3184). —  $C_{22}H_{33}ON_2 + \text{HCl}$ . Krystalle (aus Wasser). F: 187—189° (Zers.).

α-Caryophyllen-nitrolbenzylamin  $C_{22}H_{32}ON_2 = \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}_{15}\text{H}_{23} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Zur Bezeichnung „α“ vgl. DEUSSEN, LEWINSOHN, *A.* 356, 9; D., LOESCHE, KLEMM, *A.* 369, 41. — B. Aus α-Caryophyllen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 465) bei vielstündigem Erhitzen mit Benzylamin (D., LEW., *A.* 356, 8). Aus α-Caryophyllen-nitrosat (Bd. V, S. 466) und Benzylamin (KREMERS, SCHREINER, JAMES, *C.* 1899 I, 108; D., LOE., KL., *A.* 369, 42). — Krystalle. F: 126—128° (D., LEW.), 125—128° (KR., SCH., J.). Optisch inaktiv (D., LEW.). —  $C_{22}H_{32}ON_2 + \text{HCl}$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 195°; optisch inaktiv (D., LEW.).

β-Caryophyllen-nitrolbenzylamin  $C_{22}H_{32}ON_2 = \text{HO} \cdot \text{N} : \text{C}_{15}\text{H}_{23} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . Zur Bezeichnung „β“ vgl. DEUSSEN, LEWINSOHN, *A.* 356, 10. — B. Durch Einw. von Benzylamin auf β-Caryophyllen-nitrosochlorid (Bd. V, S. 466) (D., LEW., *A.* 356, 8) auf blaues β-Caryophyllen-nitrosit (Bd. V, S. 466) (SCHREINER, KREMERS, *C.* 1899 II, 943; D., LOESCHE, KLEMM, *A.* 369, 42), sowie auf Isocaryophyllen-α- und -β-nitrosochlorid (Bd. V, S. 467) (D., LOE., KL., *A.* 369, 49). — Farblose Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 172—173°;  $[\alpha]_D^{20} : +221,43^\circ$  (in Chloroform,  $p = 3,5822$ ) (D., LEW.). — Hydrochlorid. Linksdrehend (D., LEW.).

## d) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O$ .

1. Aminoderivate des Benzaldehyds  $C_7H_6O = C_6H_5 \cdot \text{CHO}$  (Bd. VII, S. 174).

### 2-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

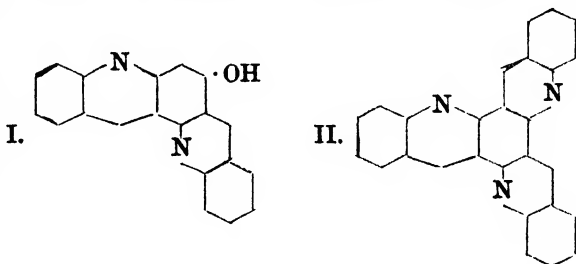
2-Amino-benzaldehyd, o-Amino-benzaldehyd  $C_7H_7ON = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ .

**Bildung.** Bei der Oxydation von 2-Amino-benzaldoxim (S. 24) mit Eisenchloridlösung (GABRIEL, *B.* 15, 2004). Durch Erwärmen von 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) mit überschüssigem Eisenvitriol und Ammoniak auf 90—100° (FRIEDLÄNDER, *B.* 15, 2572; FRIE., GÖHRING, *B.* 17, 456; BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1329; BAM., *B.* 60 [1927], 319). Bei der Behandlung von 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) oder dessen Äthern und Estern mit Schwefelnatrium (Höchster Farbw., D. R. P. 106509; *C.* 1900 I, 1084). Neben anderen Produkten in geringer Menge aus 2-Nitro-benzylalkohol beim Erhitzen mit wäbr. oder alkoh. Natronlauge (FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 879; CARRÉ, *C. r.* 140, 664; *Bl.* [3] 33, 1162, 1165; *A. ch.* [8] 6, 409, 413) oder bei der Behandlung mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung (FREU., *C. r.* 136, 371; 138, 1425; *Bl.* [3] 31, 876). Man behandelt [2-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1076) mit Schwefelalkalien, zweckmäßig unter Zusatz von Schwefel und erwärmt das hierbei entstandene orangefarbene ölige Produkt ([2-Amino-benzal]-anilin?) mit Wasser (Hö. Fa., D. R. P. 99542, 100968; *C.* 1899 I, 238, 958). Statt des [2-Nitro-benzyl]-anilins läßt sich auch die N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (Syst. No. 1923) verwenden (Hö. Fa., D. R. P. 99542, 100968; COHN, SPRINGER, *M.* 24, 95). 2-Amino-benzaldehyd entsteht aus Anthranil (Syst. No. 4195) bei Behandlung mit Eisenvitriol und Ammoniak (FRIE., *B.* 15, 2573).

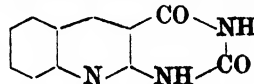
<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

**Physikalische Eigenschaften.** Blättchen. F: 39–40° (FRIE.). Nicht unzersetzt destillierbar; leicht flüchtig mit Wasserdampf (FRIE.). Äußerst löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Wasser, fast unlöslich in Ligroin (FRIE.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2110.

**Chemisches Verhalten.** 2-Amino-benzaldehyd verwandelt sich beim längeren Aufbewahren im Exsiccator oder im geschlossenen Rohr in Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd]  $C_{21}H_{17}ON_3$  (S. 23) (SEIDEL, *B.* **59** [1926], 1895, 1900; BAM., *B.* **60** [1927], 314, 316, 319). Beim Behandeln von 2-Amino-benzaldehyd mit Wasser (BAM., DEMUTH, *B.* **36**, 835; BAM., *B.* **60** [1927], 315) oder in wäßr. Lösung mit verd. Salzsäure (FRIE., GÖ., *B.* **17**, 458; SEID., *B.* **59** [1926], 1896, 1900) entsteht ebenfalls die Verbindung  $C_{21}H_{17}ON_3$ . Bei der Oxydation von 2-Amino-benzaldehyd mit einer neutralisierten Lösung von Sulfomonopersäure entstehen Anthranil (Syst. No. 4195) und 2-Formamino-phenol (Bd. XIII, S. 370) (BAM., DEM., *B.* **36**, 829; BAM., *B.* **36**, 2042). Nimmt man die Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung bei Gegenwart von Magnesiumhydroxyd vor, so entsteht neben 2-Formamino-phenol statt des Anthranils ein Gemenge von 2-Nitro-phenol, wenig 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und Ameisensäure; ersetzt man das Magnesiumhydroxyd durch Magnesiumcarbonat, so findet man nebeneinander 2-Formamino-phenol, Anthranil, 2-Nitro-phenol, 2-Amino-phenol, Ameisensäure und 2-Azoxo-benzoesäure (Syst. No. 2214) (BAM., *B.* **36**, 2042, 2046, 2048). 2-Amino-benzaldehyd reduziert ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen nur schwach (BAM., *B.* **37**, 976). Liefert bei der Einw. von Brom in Wasser oder Alkohol 3.5-Dibrom-2-amino-benzaldehyd (S. 27) (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699; vgl. FUCHS, *M.* **36** [1915], 128). Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd in wäßr. Lösung mit Hydrazinhydrat (GABR., LEUPOLD, *B.* **31**, 2187) oder mit Hydrazinsulfat (COHN, BLAU, *M.* **25**, 374) entsteht Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (S. 25). Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd in essigsaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) (FRIE.). Mit Natriumbisulfid entsteht eine Verbindung, die in leicht löslichen Blättchen krystallisiert (FRIE.). Mit Quecksilberchlorid erhält man eine in Nadeln krystallisierende Doppelverbindung (FRIE.). — 2-Amino-benzaldehyd liefert mit Pikrylchlorid in Alkohol einen rötlichgelben Niederschlag (WEDEKIND, *B.* **33**, 432). Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf 2-Amino-benzaldehyd entstehen 2-Methylamino-benzaldehyd (S. 25) und 2-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 25) (BAM., *B.* **37**, 987; COHN, BLAU, *M.* **25**, 371), sowie eine schwer lösliche krystallinische Verbindung vom Schmelzpunkt 287,5–290,5° (BAM., *B.* **37**, 987). Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen von 2-Amino-benzaldehyd und Phloroglucin (Bd. VI, S. 1092) in wäßr. Lösung unter Zusatz einiger Tropfen Natronlauge auf dem Wasserbade entsteht 1.3-Dioxy-acridin (Syst. No. 3140) (ELIASBERG, FRIEDLÄNDER, *B.* **25**, 1758). Erhitzt man 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Phloroglucin auf 115–120°, so entsteht als Hauptprodukt das Oxychinacridin der Formel I (Syst. No. 3519), neben geringen Mengen 1.3-Dioxy-acridin und Phlorchinyli (Formel II) (Syst. No. 3824); Phlorchinyli ist Hauptprodukt, wenn man 3–4 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Phloroglucin verwendet (NIEMENTOWSKI, *B.* **39**, 386; C. 1906 II, 1437). Beim Erwärmen der wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit Acetaldehyd und einem Tropfen Natronlauge entsteht Chinolin (FRIE.; FRIE., GÖHRING, *B.* **16**, 1833). 2-Amino-benzaldehyd gibt mit Propionaldehyd ohne Zufuhr von Wärme N.N'-Propylen-bis-[2-amino-benzaldehyd] (S. 26); beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten im Druckrohr auf 220° entsteht dagegen 3-Methylchinolin (Syst. No. 3079) (WISLIZENUS, ELVEET, *B.* **42**, 1144; vgl. KOENIGS, BISCHOFF, *B.* **34**, 4330). 2-Amino-benzaldehyd liefert mit Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) beim Erhitzen auf 130° oder in Gegenwart von wäßrig-alkoholischer Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur Acridintetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3083) (BORSCHKE, ROTTSIEPER, *B.* **41**, 2206). Mit Acetylaceton (Bd. I, S. 777) kondensiert sich 2-Amino-benzaldehyd in wäßriger Lösung bei Gegenwart von etwas Natronlauge in der Kälte (ELIAS., FRIE., *B.* **25**, 1756) oder besser in alkoh. Lösung in Gegenwart von etwas Piperidin in der Wärme (STARK, *B.* **40**, 3427) unter Bildung von 2-Methyl-3-acetyl-chinolin (Syst. No. 3185). Mit Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) bildet sich bei Anwesenheit von etwas Natronlauge 2.2'-Dimethyl-dichinolyli-(3.3') (Syst. No. 3491) (ELIAS., FRIE., *B.* **25**, 1757). 2-Amino-benzaldehyd gibt bei 48-stdg. Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzoylaceton (Bd. VII, S. 680) in Alkohol in Gegenwart von Piperidin am Rückflußkühler 2-Methyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3189) (STARK, HOFFMANN, *B.* **42**, 717). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Dibenzoylmethan (Bd. VII, S. 769) im Druckrohr auf 200–210° entsteht 2-Phenyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3193); bei der



Kondensation mit Natronlauge oder alkoh. Kalilauge erhält man nur 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (STARK, Ho.). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetamino-benzaldehyd (S. 26) (FRIE., GÖ., B. 17, 457; COHN, SPRINGER, M. 24, 96; vgl. SEIDEL, B. 59, 1895). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wird Carbostyryl (Syst. No. 3114) gebildet (FRIE.). Wird 2-Amino-benzaldehyd mit überschüssigem Buttersäureanhydrid (Bd. II, S. 274) auf dem Wasserbade erwärmt und das hierbei entstehende Öl mit dem vierfachen Gewicht alkoh. Ammoniak 2 Stdn. auf 110° erhitzt, so entsteht 2-Propyl-chinazolin (Syst. No. 3483) (BISCHLER, LANG, B. 28, 285). Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Benzol erhält man 2-Benzamino-benzaldehyd (BISCHL., LA., B. 28, 287). 2-Amino-benzaldehyd liefert beim Erhitzen mit phenylessigsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von etwas Zinkchlorid 2-Oxy-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (PSCHORR, B. 31, 1294). Beim Vermischen einer benzolischen Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 541) entsteht 2-Äthoxalylamino-benzaldehyd (S. 26) (BI., LA., B. 28, 291). 2-Amino-benzaldehyd liefert beim Erhitzen mit Malonsäure 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) (FRIE., GÖ., B. 17, 459). Beim Zusanmschmelzen von 1 g 2-Amino-benzaldehyd mit 4 g Harnstoff bei 150—155° entsteht 2-Oxy-chinazolin (Syst. No. 3568) (GABRIEL, POSNER, B. 28, 1037; GA., STELZNER, B. 29, 1313). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit einer alkal. Lösung von Acetessigester in der Kälte entsteht 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3258); erhitzt man aber beide Körper ohne Lösungsmittel auf ca. 160°, so entsteht 2-Oxy-3-acetyl-chinolin (Syst. No. 3239) (FRIE., GÖ., B. 16, 1836, 1838). Beim Erhitzen von 3,5 g 2-Amino-benzaldehyd mit 6 ccm einer 33%igen wäßrigen Methyllaminlösung auf dem Wasserbade entsteht [2-Amino-benzal]-methyllamin (S. 24) (GABRIEL, COLMAN, B. 37, 3655). Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure bildet sich schon in der Kälte das 2-Amino-benzaldehyd-phenylhydrazon (Syst. No. 2064) (ELIAS, FRIE., B. 25, 1753). Beim Versetzen einer warmen wäßrigen Lösung von Barbitursäure (Syst. No. 3615) mit der äquimolekularen Menge 2-Amino-benzaldehyd entsteht die Verbindung nebenstehender Konstitution (Syst. No. 3888) (CONRAD, REINBACH, B. 34, 1341).



Chloroplatinat.  $2C_7H_7ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Prismen; unzersetzt löslich in verd. Salzsäure; wird von Wasser zersetzt (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, B. 17, 457).

Anhydro-bis-[2-amino-benzaldehyd] (?)  $C_{14}H_{10}N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH=N} \\ \text{N=CH} \end{smallmatrix} C_6H_4$  (?)

a. Syst. No. 3488.

Anhydro-tris-[2-amino-benzaldehyd]  $C_{21}H_{17}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bzw.  $HC \begin{smallmatrix} \text{N-C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH} \end{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . Zur Frage der Zusammensetzung und der Konstitution vgl. BAMBERGER, DEMUTH, B. 36, 835; B., B. 60 [1927], 314; SEIDEL, B. 59 [1926], 1896; S., DICK, B. 60 [1927], 2019. — B. Bei längerem Aufbewahren von 2-Amino-benzaldehyd im Exsiccator oder im geschlossenen Rohr (S., B. 59, 1895, 1900; B., B. 60, 314, 316, 319). Durch Einw. von Wasser auf 2-Amino-benzaldehyd (B., D., B. 36, 835; B., B. 60, 315). Beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von 2-Amino-benzaldehyd mit verd. Salzsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, B. 17, 458; SEIDEL, B. 59, 1896). Bei der Reduktion des 2-Nitro-benzylalkohols (Bd. VI, S. 447) mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung, neben anderen Produkten (FREUNDLER, C. r. 136, 371). — Farblose Krystalle (aus Aceton). F: 235° (S., B. 59, 1900). Nicht flüchtig mit Wasserdampf; schwache Base; löst sich in Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt (FRIE., G.). Löst sich in konz. Salzsäure unter Rückbildung von 2-Amino-benzaldehyd (FRIE., G.; S., B. 59, 1896). Geht bei der Destillation im Vakuum in geringem Maße in  $C_{14}H_{10}N_2$  (Syst. No. 3488) über; reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Hitze nur schwer; bildet kein Hydrazon (FREU.).

Anhydro-tetrakis-[2-amino-benzaldehyd]  $C_{28}H_{22}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bzw.  $HC \begin{smallmatrix} \text{N-C}_6\text{H}_4 \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{-NH} \end{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . Zur Konstitution vgl. SEIDEL, DICK, B. 60 [1927], 2019. — B. Aus 2-Amino-benzaldehyd durch Lösen in konz. Salzsäure und Verdunsten der Lösung im Vakuum über Kalk und Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, GÖHRING, B. 17, 457; vgl. SEIDEL, B. 59 [1926], 1905). — Salzsäures Salz. Rote Prismen.

#### Funktionelle Derivate des 2-Amino-benzaldehyds.

a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Oxogruppe entstanden sind.

**2-Amino-benzaldehyd-dimethylacetal**  $C_9H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion des 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetals (Bd. VII, S. 247) mit Ferrosulfat



und Natronlauge neben einem komplexeren Kondensationsprodukt vom  $Kp_{24}$ :  $250^\circ$  (FREUNDLER, DE LABORDERIE, *Bl.* [4] 1, 234, 236). —  $Kp_{25}$ :  $137$ — $138^\circ$ . Äußerst unbeständig. Verwandelt sich in Gegenwart von Säure in ein rotes Harz.

**2-Amino-benzaldehyd-methylimid**, [2-Amino-benzal]-methylamin  $C_8H_{10}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot CH_3$ . *B.* Durch Destillieren von Chinazolin-hydroxymethylat-(3) (Syst. No. 3480) mit Kalilauge, neben Ameisensäure und 2-[2-Amino-benzalamin]-benzaldehyd-methylimid (S. 27) (GABRIEL, COLMAN, *B.* 37, 3653). Durch Erwärmen von 2-Amino-benzaldehyd mit 33%iger wäßriger Methylaminlösung (G., C., *B.* 37, 3655). — Öl, im Vakuum destillierbar. — Zerfällt langsam an der Luft, rascher beim Behandeln mit konz. Salzsäure, in Methylamin und 2-[2-Amino-benzalamin]-benzaldehyd-methylimid.

**2-Amino-benzaldehyd-äthylimid**, [2-Amino-benzal]-äthylamin  $C_9H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd und 33%iger Äthylaminlösung (G., C., *B.* 37, 3656). — Öl. Im Vakuum destillierbar. — Spaltet sich langsam an der Luft, rasch beim Übergießen mit konz. Salzsäure, in Äthylamin und 2-[2-Amino-benzalamin]-benzaldehyd-äthylimid.

**2-Amino-benzaldehyd-anil**, [2-Amino-benzal]-anilin  $C_{13}H_{12}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ . Über ein Produkt, das vielleicht als [2-Amino-benzal]-anilin anzusehen ist, vgl. S. 21 und Bd. XII, S. 1077 im Artikel [2-Nitro-benzyl]-anilin.

**2-Amino-benzaldoxim**  $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus 2-Amino-benzaldehyd mit alkal. Hydroxylaminlösung (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1330). Beim Erwärmen von 2-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 248) mit starkem Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339; G., *B.* 36, 803). In geringer Menge bei der Einw. von Hydroxylamin und Luft auf 2-Hydroxylamino-benzaldoxim (Syst. No. 1938), neben anderen Verbindungen (BAM., *B.* 35, 3897). Bei der Zers. von 2-Azido-benzaldoxim  $N_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$  (Bd. VII, S. 266) durch siedende Natronlauge neben anderen Verbindungen (BAM., DE., *B.* 35, 1888). Durch Einw. von Hydroxylamin auf Anthranil (Syst. No. 4195), neben anderen Produkten (BUHLMANN, EINHORN, *B.* 34, 3788; EL., *A.* 295, 191; BAM., DE., *B.* 34, 4024). Beim 1-monatigen Stehen von 4.5-Benzo-7-methyl-[hept-1.2.6-oxdiazin]  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH=N \\ N:C(CH_3) \end{smallmatrix} > O^1$  (Syst. No. 4492) mit verd. Natronlauge (AUWERS, *B.* 29, 1262). — Weiße Nadeln (aus Benzol). *F.*:  $132$ — $133^\circ$  (G., MEY.),  $134$ — $135^\circ$  (BUHL., EINH.),  $135$ — $136^\circ$  (EL.),  $136$ — $136,5^\circ$  (BAM., DE., *B.* 34, 4024). Sublimiert langsam schon auf dem Wasserbade, in Nadeln (G., MEY.). Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig (G., MEY.). Absorptionsspektrum der alkoh. Lösung im Ultraviolett: BALY, MARSDEN, *Soc.* 93, 2112. Leicht löslich in Säuren und Alkalien (G., MEY.). — Liefert bei der Oxydation mit Eisenchlorid 2-Amino-benzaldehyd (G., *B.* 15, 2004). Bei der Einw. von Natriumnitrit in konzentrierter salzsaurer Lösung entsteht das Benzotriazin-N-oxyd  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH:NO \\ N=N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3809) (vgl. BAM., DE., *B.* 34, 1331;

MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* 60 [1927], 1741). In verdünnter salzsaurer Lösung entsteht o-Diazoamino-benzaldoxim (Syst. No. 2235) (BAM., DE.). 2-Amino-benzaldoxim reagiert mit Formamid bei  $140$ — $150^\circ$  unter Bildung von 2-Amino-benzonitril (Syst. No. 1893) (G., *B.* 36, 804). Beim Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2-Amino-benzaldoxim in Eisessig + Essigsäureanhydrid entsteht 4.5-Benzo-7-methyl-[hept-1.2.6-oxdiazin] (AU., *B.* 29, 1262).

**2-Amino-benzaldoximmethyläther**  $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N^+ \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 0,8 Tln. 2-Amino-benzaldoxim mit 1 Tl. Kaliumhydroxyd, 5 Tln. Methylalkohol und 2 Tln. Methyljodid auf  $100^\circ$  (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 2339). — Gelbliches Öl. —  $C_8H_{10}ON_2 + HCl$ . Prismen oder rhomboederartige Krystalle. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

**2-Amino-benzaldehyd-acetylhydrazon**, [2-Amino-benzal]-acetyl-hydrazin  $C_9H_{11}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Neben etwas Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (S. 25) beim Erhitzen eines innigen Gemisches äquimolekularer Mengen von 2-Amino-benzaldehyd und Acetylhydrazin gegen  $100^\circ$  (RONCAGLIOLO, *G.* 35 I, 511). — Krystalle (aus Wasser). *F.*:  $170^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser, fast unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen auf  $200^\circ$  entsteht Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin.

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. BISCHLER, *B.* 26, 1901, sowie die nach Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, *B.* 57, 1717 und von v. AUWERS, *B.* 57, 1723.



**Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin, 2,2'-Diamino-benzaldazin, symm. Bis-[2-amino-phenyl]-azimethylen**  $C_{14}H_{14}N_4 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2$ . B. Aus 2-Amino-benzaldehyd und Hydrazinhydrat (GABRIEL, LEUPOLD, B. 31, 2187) oder Hydrazinsulfat in wäßr. Lösung (COHN, BLAU, M. 25, 374; vgl. RONCAGLIOLO, G. 35 I, 513). Beim Erhitzen des [2-Amino-benzal]-acetyl-hydrazins (S. 24) auf 200° (R.). Durch Erwärmen von Benzisothiazol

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH} \\ \diagup \text{N} \diagdown \end{smallmatrix} S$  (Syst. No. 4195) mit Hydrazinhydrat (G., L.). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol).

F: 243° (R.), 244—245° (G., L.), 248° (C., B.). Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol und Äther (R.). —  $C_{14}H_{14}N_4 + HCl$ . Nadelchen. Wird von Wasser zerlegt (G., L.).

b) Derivate des 2-Amino-benzaldehyds, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Oxogruppe) entstanden sind.

**2-Methylamino-benzaldehyd**  $C_8H_9ON = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Aus Anthranil (Syst. No. 4195) oder aus 2-Amino-benzaldehyd und Dimethylsulfat, neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, B. 37, 979, 987). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{10}$ : 112°;  $Kp_{11}$ : 113,5° (BA.). Leicht flüchtig mit Dampf (BA.).  $D_{15}^{20}$ : 1,1092 (O. SCHMIDT, Ph. Ch. 58, 521, 524; B. 38, 203). Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (BA.).  $n_D^{20}$ : 1,62773 (O. SCH.). Mol.-Refr.: O. SCH.; vgl. BRÜHL, Ph. Ch. 59, 511. Löslich in Salzsäure (BA.). Nitrit fällt aus der Lösung ein öliges Nitrosamin (BA.). Verbindet sich nicht mit Disulfit (BA.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung selbst beim Kochen kaum merklich (BA.). — Chloraurat. Krystallinischer gelber Niederschlag. Färbt sich rasch dunkel (BA.). — Mercurichloriddoppelsalz. Gelbe Nadeln (aus Alkohol), die bei 105—106° erweichen, sich dunkler färben und bei 141—142° ganz geschmolzen sind (BA.; vgl. HELLER, J. pr. [2] 70, 517 Anm.). — Stannichloriddoppelsalz. Farblose Prismen (aus Salzsäure). Der Schmelzpunkt wird verschieden gefunden, meist bei 208—209° (BA.). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln. F: 200—201° (BA.; vgl. H.).

Anhydro-[2-methylamino-benzaldehyd]  $C_{16}H_{16}ON_2$  s. bei Anthranil, Syst. No. 4195.

**2-Methylamino-benzaldoxim**  $C_8H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Beim Schütteln von 2-Methylamino-benzaldehyd mit Hydroxylaminhydrochlorid und Natronlauge (BAMBERGER, B. 37, 985). — Weiße Nadeln (aus Petroläther + Ligroin). F: 50,5—51°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol, ziemlich in heißem Wasser. Leicht löslich in Säuren und Alkalien.

**2-Dimethylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Bei der Einw. von Dimethylsulfat auf Anthranil (Syst. No. 4195) neben anderen Verbindungen (BAMBERGER, B. 37, 973). Aus 2-Amino-benzaldehyd und Dimethylsulfat in Äther (BA., B. 37, 987) oder in wenig Methylalkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (COHN, BLAU, M. 25, 371), neben anderen Verbindungen. — Gelbes Öl.  $Kp$ : 244°;  $Kp_{30}$ : 142° (C., BL.);  $Kp_{11}$ : 120° (BA.). Leicht löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in verd. Salzsäure (BA.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung auch beim Kochen nur schwach (BA.). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 855, 870. —  $C_9H_{11}ON + H_2SO_3$ . Prismen (aus Wasser). F: 162°; ziemlich löslich in heißem Wasser unter Gelbfärbung, schwer in Alkohol und kaltem Wasser (BA.). — Chloraurat. Gelbe Nadeln, die bei 121° erweichen und bei 124° bis 125° schmelzen; schmilzt nach Krystallisation aus Alkohol bei 93—94° (BA.; vgl. HELLER, J. pr. [2] 70, 517 Anm.). — Mercurichloriddoppelsalz. Gelbe Nadeln, die bei 90—100° erweichen, dann braun und gegen 200° schwarz werden (BA.). — Stannichloriddoppelsalz. Farblose Prismen (aus Salzsäure). Färbt sich gegen 215° gelb, schmilzt bei 230,5° (BA.; vgl. H.). — Chloroplatinat. Isabellfarbene Nadeln. F: 205—206° (BA.).

**2-Dimethylamino-benzaldoxim**  $C_9H_{11}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Beim Schütteln von 2-Dimethylamino-benzaldehyd (s. o.) mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (BAMBERGER, B. 37, 978). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 87—87,2° (BA.), 84—85° (COHN, BLAU, M. 25, 373). Sehr leicht löslich in Alkohol, Benzol; leicht in Säuren und Alkalien (BA.).

**Bis-[2-dimethylamino-benzal]-hydrazin, 2,2'-Bis-dimethylamino-benzaldazin, symm. Bis-[2-dimethylamino-phenyl]-azimethylen**  $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2$ . B. Aus 2-Dimethylamino-benzaldehyd (s. o.) und Hydrazinsulfat (COHN, BLAU, M. 25, 373). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148—149°. Löst sich in verd. Salzsäure farblos.

**2-Dimethylamino-benzaldehyd-jodmethylat, Trimethyl-[2-formyl-phenyl]-ammoniumjodid**  $C_{10}H_{11}ONI = (CH_3)_3NI \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Aus 2-Dimethylamino-benzaldehyd (s. o.) und Methyljodid (BAMBERGER, B. 37, 978). — Weiße Blättchen (aus Alkohol). F: 163,5°. Leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol.

**N,N'-Propylden-bis-[2-amino-benzaldehyd]**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO)_2$ . *B.* Beim Vermischen von 2-Amino-benzaldehyd mit Propionaldehyd (WISLIZENUS, ELVERT, *B.* **42**, 1144). — Gelblichweiße Prismen (aus Äther). *F.*: 103—105°.

**N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{12}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$  bezw.  $C_6H_5 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$  s. Syst. No. 4194.

**N-[2-Oximinomethyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \searrow O \nearrow N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$  s. Syst. No. 4194.

**2-Acetamino-benzaldehyd**  $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Durch sehr kurzes Erhitzen von 2-Amino-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid (FRIEDLÄNDER, *B.* **15**, 2574; *F.*, GÖHRING, *B.* **17**, 457). In quantitativer Ausbeute bei 24-stdg. Stehenlassen äquimolekularer Mengen 2-Amino-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid, die mit je  $\frac{1}{2}$  Vol. Äther verdünnt werden (CAMPS, *Ar.* **237**, 682). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 70—71° (*F.*). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (*F.*). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* **23**, 462. — Liefert beim Nitrieren 5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd (*S.* **28**) (COHN, SPRINGER, *M.* **24**, 96). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht 2-Oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (*Ca.*). Beim Erhitzen von 2-Acetamino-benzaldehyd mit alkoh. Ammoniak auf 100° entsteht 2-Methyl-chinazolin (Syst. No. 3481) (BISCHLER, *B.* **24**, 507; **26**, 280).

**2-Acetamino-benzaldoxim**  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Man versetzt eine Lösung von 14 g 2-Acetamino-benzaldehyd in 200 ccm Alkohol mit einer wäßr. Lösung von 10 g salzsaurem Hydroxylamin und 7 g Natriumhydroxyd (BISCHLER, *B.* **26**, 1891). — Tafeln (aus Alkohol). Nadeln (aus Benzol). *F.*: 194°. Schwer löslich in kaltem Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Ligroin.

**2-Acetamino-benzaldoximmethyläther**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 2-Amino-benzaldoximmethyläther (*S.* **24**) mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, MEYER, *B.* **14**, 2339). — Säulen (aus Wasser). *F.*: 109°. Leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln; unlöslich in Säuren und Alkalien.

**2-Acetamino-benzaldoximacetat**  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (*G.*, *M.*, *B.* **14**, 2340). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 127,5—128,5°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Petroläther, kaltem Wasser; unlöslich in Säuren und Alkalien.

**2-Acetamino-benzaldehyd-acetylhydrazon, [2-Acetamino-benzal]-acetylhydrazin**  $C_{11}H_{13}O_2N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei Einw. von 5 Tln. Essigsäureanhydrid auf 1 Tl. [2-Amino-benzal]-acetylhydrazin (*S.* **24**) (RONCAGLIOLO, *G.* **35** I, 512). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 195—196°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Bis-[2-acetamino-benzal]-hydrazin, 2,2'-Bis-acetamino-benzaldazin, symm. Bis-[2-acetamino-phenyl]-azimethylen**  $C_{18}H_{18}O_2N_4 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von Bis-[2-amino-benzal]-hydrazin (*S.* **25**) mit der 5-fachen Menge Acetanhydrid auf 100° (RONCAGLIOLO, *G.* **35** I, 513). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 285—288°.

**2-Benzamino-benzaldehyd**  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd, gelöst in Benzol, und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid (BISCHLER, LANG, *B.* **26**, 287). — Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 73—74°. Schwer löslich in heißem Ligroin, reichlich in Alkohol, Äther und Benzol.

**2-[Benzoylmethylamino]-benzaldehyd**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Bei vorsichtigem Zusatz von Benzoylchlorid zu einer Suspension von 2-Methylamino-benzaldehyd (*S.* **25**) in Natronlauge (BAMBERGER, *B.* **37**, 984). — Weiße Nadeln (aus Ligroin + Petroläther). *F.*: 78,5—79°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol.

**2-Äthoxalylamino-benzaldehyd**  $C_{11}H_{11}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Bei allmählichem Eintragen von 1 Mol.-Gew. Äthoxalylchlorid (*Bd.* II, *S.* 541) in 2 Mol.-Gew. 2-Amino-benzaldehyd, gelöst in Benzol (BISCHLER, LANG, *B.* **26**, 291). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 196°<sup>1)</sup>. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**2-[ω-Methyl-ureido]-benzaldehyd, N-Methyl-N'-[2-formyl-phenyl]-harnstoff**  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht bei 2-stdg. Er-

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] fanden TRÖGER, BOHNEKAMP, *J. pr.* [2] **117**, 181 den Schmelzpunkt bei 106°.

hitzen des Silbersalzes der Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{SO}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C} : \text{NH} \end{smallmatrix}$  (s. bei 2-Imino-4.5-benzo-1.3-thiazindihydrid; Syst. No. 4278) mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (GABRIEL, POSNER, *B.* **28**, 1037). — Prismen (aus kochendem Wasser). F: 170° (Zers.).

**2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-methylimid**  $C_{15}H_{15}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH_3$ . *B.* Neben Ameisensäure und 2-Amino-benzaldehyd-methylimid (S. 24) durch Destillieren von Chinazolin-hydroxymethylat-(3) (Syst. No. 3480) mit verd. Kalilauge (GABRIEL, COLMAN, *B.* **37**, 3653). Aus 2-Amino-benzaldehyd-methylimid durch Behandeln mit konz. Salzsäure oder beim Stehen an der Luft (G., C.). — Platten. F: 189—190°. —  $C_{15}H_{15}N_3 + 2HCl$ . Rote sechseckige Platten.

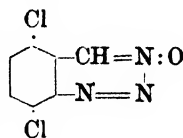
**2-[2-Amino-benzalamino]-benzaldehyd-äthylimid**  $C_{16}H_{17}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Übergießen von 2-Amino-benzaldehyd-äthylimid (S. 24) mit starker Salzsäure, neben Äthylamin (G., C., *B.* **37**, 3656). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152—153,5°. —  $C_{16}H_{17}N_3 + 2HCl$ . Zinnoberrotes Krystallpulver.

*Substitutionsprodukte des 2-Amino-benzaldehyds.*

**4-Chlor-2-amino-benzaldehyd**  $C_7H_6ONCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CHO$ . *B.* Durch Reduktion von 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 261) mit Titantrichloridlösung im Kohlensäurestrom (SACHS, SICHEL, *B.* **37**, 1873). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 86°. Mit Wasserdampf in Spuren flüchtig.

**3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd**  $C_7H_5ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ . *B.* Beim Übersättigen eines Gemisches aus 10 g 3.6-Dichlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262), 100 g Eisenvitriol und 1 l Wasser mit Ammoniak (GNEHM, *B.* **17**, 754). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Ligroin). F: 84—85° (G., BÄNZIGER, *A.* **296**, 79). Wenig löslich in Wasser (G.). Löst sich leicht in Natriumdisulfidlösung und wird daraus durch Säuren oder Alkalien gefällt (G.). Reduziert sehr langsam ammoniakalische Silberlösung (G.). Liefert mit Aceton und Natronlauge 5.8-Dichlor-2-methyl-chinolin (Syst. No. 3079) (G.).

**Oxim**  $C_7H_6ON_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CH : N \cdot OH$ . Nadelchen (aus Alkohol). F: 175—176° (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* **29**, 877; *A.* **296**, 80). — Bei der Einw. von Natriumnitrit und Essigsäure entstehen das Dichlor-benzotriazin-N-oxyd nebenstehender Formel (Syst. No. 3809) und etwas 3.6-Dichlor-2-amino-benzaldehyd (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1323; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741).

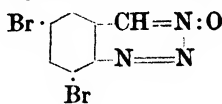


**4-Brom-2-amino-benzaldehyd**  $C_7H_6ONBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CHO$ . *B.* Aus 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak in verd. Alkohol (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3696). — Blättchen (aus Ligroin). F: 85°. Leicht löslich in organischen Mitteln außer in Essigsäure. Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der diazotierten Lösung in 4-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 54) überführen.

**Oxim**  $C_7H_6ON_2Br = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Brom-2-amino-benzaldehyd (s. o.), salzsaurem Hydroxylamin und Soda in heißem Alkohol (J. M., *B.* **42**, 3697). Aus 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) durch Erwärmen mit Schwefelammonium in Alkohol (J. M.). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 194°.

**3.5-Dibrom-2-amino-benzaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_7H_5ONBr_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CHO$ . *B.* Man diazotiert 2-Amino-benzaldehyd in kalter, essigsaurer Lösung, fällt durch Zusatz einer Lösung von Brom in Bromkalium das Diazoniumperbromid und trägt dieses in konz. Ammoniak ein (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1338). Durch Einw. von Brom auf 2-Amino-benzaldehyd in Wasser oder Alkohol (J. MÜLLER, *B.* **42**, 3699). — Hellgelbe Prismen. F: 137—137,5° (B., D.). Löslich in Alkohol und Ligroin (B., D.).

**Oxim**  $C_7H_5ON_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Durch Erwärmen von 3.5-Dibrom-2-amino-benzaldehyd in Alkohol mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und überschüssigem konz. Ammoniak (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* **34**, 1327). —  $Br \cdot$  Nadeln. F: 189° (korr.); löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin (B., D.). — Bei der Einw. von Nitrit in essigsaurer Lösung entsteht das Dibrom-benzotriazin-N-oxyd nebenstehender Formel (Syst. No. 3809) (B., D.; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60** [1927], 1741).



<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FUCHS, *M.* **36**, 128.

**4-Nitro-2-amino-benzaldehyd**  $C_7H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* Durch Reduktion von 2,4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) in alkoh. Lösung mit salzsaurer Titantrichloridlösung im Kohlensäurestrom (SACHS, SICHEL, *B.* 37, 1862). Man läßt zu einem kochenden Gemenge von 68 g Ferrosulfat, 25 g fein gepulvertem Calciumcarbonat und 500 g Wasser allmählich eine wäbr. Lösung von 12 g der Disulfitverbindung des 2,4-Dinitro-benzaldehyds fließen (SA., SI.). — Nadeln (aus heißem Wasser). *F:* 124°. Reduziert ammoniakalische Silberlösung nur schwach, färbt fuchsin-schweiflige Säure rot.

**Anil**  $C_{11}H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd (s. o.) und Anilin auf dem Wasserbade (SA., SI., *B.* 37, 1864). — Rote Krystalle (aus heißem Alkohol). *F:* 147°.

**Oxim**  $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda in wäbr. Alkohol auf dem Wasserbade (SA., SI., *B.* 37, 1864). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser und Aceton). *F:* 193°.

**Semicarbazon**  $C_8H_9O_3N_5 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-2-amino-benzaldehyd in alkoh. Lösung mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat auf dem Wasserbade (SA., SI., *B.* 37, 1864). — Hellgelbe Krystalle (aus Eisessig). Färbt sich von 330° an dunkler, sintert zusammen und zersetzt sich bei ca. 390°.

**5-Nitro-2-amino-benzaldehyd**  $C_7H_6O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* Man nitriert 2-Acetaminobenzaldehyd (S. 26) mit Salpeterschwefelsäure und verseift den hierbei entstandenen 5-Nitro-2-acetaminobenzaldehyd (s. u.) durch Kochen mit konz. Salzsäure (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 98). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F:* 200,5—201°. Löslich in heißem Wasser. — Kondensiert sich mit Aceton in Gegenwart von etwas Natronlauge zu 6-Nitro-2-methyl-chinolin (Syst. No. 3079).

**Oxim**  $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd (s. o.) und Hydroxylamin (C., S., *M.* 24, 98). — Gelbe Spieße (aus Alkohol). *F:* 203°.

**5-Nitro-2-dimethylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262) und Dimethylamin beim Stehen in alkoh. Lösung (COHN, BLAU, *M.* 25, 368). — Gelbe Nadeln (aus Ligroin). *F:* 105°. — Das Oxim schmilzt bei 125°.

**5-Nitro-2-acetamino-benzaldehyd**  $C_9H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* s. im Artikel 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd (s. o.). — Nadeln (aus Wasser). *F:* 160—161°. löslich in heißem Wasser, Äther (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 96). — Verseifung mit konz. Salzsäure liefert 5-Nitro-2-amino-benzaldehyd (C., S.). Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei 160° entsteht 6-Nitro-2-oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (C., S.).

**Oxim**  $C_9H_9O_4N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-acetaminobenzaldehyd und Hydroxylamin (C., S., *M.* 24, 97). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 239°.

### 3-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

**3-Amino-benzaldehyd, m-Amino-benzaldehyd**  $C_7H_7ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Der freie 3-Amino-benzaldehyd ist nicht bekannt. Eine Lösung desselben erhält man durch Reduktion der Disulfitverbindung des 3-Nitro-benzaldehyds (Bd. VII, S. 253) mit Ferrosulfatlösung und Kreide und Kochen der erhaltenen Lösung mit Mineralsäure bis zur Entfernung der schwefligen Säure (Höchster Farb., D. R. P. 62950, 66241; *Frdl.* 3, 61, 63; FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 2; vgl. GABRIEL, *B.* 16, 1999). Eine 3-Amino-benzaldehyd enthaltende Lösung läßt sich auch durch Reduktion von 3-Nitro-benzaldehyd mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure erhalten (TIEMANN, LUDWIG, *B.* 15, 2044). — Beim Versuche, den Aldehyd zu isolieren, erhält man amorphe Kondensationsprodukte. Werden diese mit Essigsäureanhydrid gekocht, so erhält man 3-Acetaminobenzaldehyd (FRIEDL., FRITSCH).

**3-Amino-benzaldoxim**  $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 254) und Natronlauge in eine heiße, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Tln. Ferrosulfat; die vom Eisenoxit abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert, dann mit Ammoniak ammoniakalisch gemacht und mit Äther ausgeschüttelt (GABRIEL, *B.* 16, 1998). — Nadeln (aus Benzol). *F:* 88°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin, schwach in kaltem, leicht in heißem Benzol. —  $2C_7H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Orange gelbe Tafeln.

**N-[3-Formyl-phenyl]-3-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{10}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bezw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  s. Syst. No. 4194.

**3-Acetamino-benzaldehyd**  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Aus dem amorphen, kondensierten 3-Amino-benzaldehyd und Essigsäureanhydrid in der Wärme (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 3). — Blättchen (aus Benzol). *F.* 84°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; löslich in kalter, mäßig konz. Salzsäure und aus dieser Lösung nach kurzem Stehen unverändert wieder fällbar. Bei längerem Stehen einer salzsauren Lösung erfolgt Abspaltung der Acetylgruppe und Bildung eines Kondensationsproduktes des 3-Amino-benzaldehyds. Löslich in Disulfitlösung.

**3-Acetamino-benzaldoxim**  $C_8H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus 3-Acetamino-benzaldehyd in Sodalösung und salzsaurem Hydroxylamin (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 4). — Gelblichweiße Nadeln. *F.* 185°.

**6-Chlor-3-acetamino-benzaldehyd**  $C_8H_7O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CHO$ . *B.* Man reduziert 6-Chlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 262) mit Disulfit und acetyliert das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat (COHN, BLAU, *M.* 25, 368). — Nadeln (aus Xylol). *F.* 163–164°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**2,5-Dichlor-3-amino-benzaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_7H_5ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ . *B.* Bei der Reduktion von 2,5-Dichlor-3-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) mit Ferrosulfat und Ammoniak (GNEHM, BÄNZIGER, *B.* 29, 876; *A.* 296, 76). — Nadeln (aus Ligroin). *F.* 158–159°.

**6-Chlor-2,4-dibrom-3-amino-benzaldehyd**  $C_7H_4ONClBr_2 = H_2N \cdot C_6HClBr_2 \cdot CHO$ . *B.* Aus nicht näher beschriebenem 6-Chlor-3-amino-benzaldehyd und Brom in wäßr. Suspension (GEIGY & Co., D. R. P. 213502; *C.* 1909 II, 1514). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). *F.* 124°.

**2,4,6-Tribrom-3-amino-benzaldehyd**  $C_7H_4ONBr_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CHO$ . *B.* Aus 3-Amino-benzaldehyd durch Bromieren (GEIGY & Co., D. R. P. 213502; *C.* 1909 II, 1514). — Krystallinisches Pulver (aus Benzol). *F.* 136–137°.

**6-Nitro-3-amino-benzaldehyd**  $C_7H_5O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* Durch Verseifung von 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd mit kalter mäßig konzentrierter Natronlauge oder mit starken Säuren (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 8). — Gelbe Nadeln (aus Wasser).

**6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd**  $C_8H_7O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* Bei der Nitrierung von 3-Acetamino-benzaldehyd in Eisessig mit einem Gemisch aus rauchender Salpetersäure und konz. Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 5). — Gelbe Nadeln (aus Wasser, verd. Alkohol oder Xylol). *F.* 161°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, leicht in Alkohol. — Geht im Sonnenlicht in 6-Nitroso-3-acetamino-benzoesäure (Bd. X, S. 803) über. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert 6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905). Reagiert mit Aceton unter Bildung von [6-Nitro-3-acetamino- $\alpha$ -oxy-benzyl]-aceton (Syst. No. 1877).

**Oxim**  $C_8H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd und Hydroxylamin (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 6). — Rötlichgelbe Nadeln. *F.* 189°. Löslich in Alkohol.

#### 4-Amino-benzaldehyd und seine Derivate.

**4-Amino-benzaldehyd, p-Amino-benzaldehyd**  $C_7H_7ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Aus 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) durch Erhitzen mit einer Lösung von Schwefel in wäßrig-alkoholischer Alkalilauge (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* 4, 136; vgl. BLANKSMA, *R.* 28, 109). Aus 4-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 450) oder dessen Äthern und Estern durch Schwefelnatrium (Höcherster Farbw., D. R. P. 106509; *C.* 1900 I, 1084). Durch Erhitzen von 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) mit Natriumdisulfitlösung und Kochen der erhaltenen Lösung mit Salzsäure bis zur Entfernung der schwefligen Säure (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 88). Man erwärmt [4-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1085) mit Natriumsulfid und Schwefel in alkoh. Lösung (H. F., D. R. P. 99542; *C.* 1899 I, 238; vgl. ALWAY, WALKER, *Am.* 30, 107) und behandelt das hierbei erhaltene ölige Produkt ([4-Amino-benzal]-anilin?) mit Wasser oder mit wäßr. Lösungen von Alkalidisulfiten in der Wärme (H. F., D. R. P. 100968;

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] HODGSON, BEARD, *Soc.* 1927, 2381.

**C. 1899 I**, 958). Man übergießt 4-Amino-benzaldoxim (S. 31) mit Salzsäure; hierbei geht das Oxim zunächst in Lösung, aus dieser scheiden sich beim Stehen dunkelrote Nadeln ab; diese löst man in heißem Wasser, fügt zu der Lösung Natronlauge und schüttelt die alkal. Lösung mit Äther aus; die äther. Lösung hinterläßt beim Verdunsten des Lösungsmittels den 4-Amino-benzaldehyd als Öl, das bald krystallinisch erstarrt (GABRIEL, HERZBERG, *B.* **16**, 2001). Man läßt auf Anilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das sich ausscheidende Reaktionsprodukt  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$  durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge (GEI. & Co., D. R. P. 103578; *C. 1899 II*, 927). Durch Erhitzen von Lösungen des polymeren Anhydro-[4-hydroxyl-amino-benzylalkohols] (Syst. No. 1937) (KALLE & Co., D. R. P. 89601; *Frdl.* **4**, 139). Bei raschem Eintragen von Anilalloxan  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 3775) oder der aus Anilalloxan durch Lösen in Alkali entstehenden Verbindung  $C_6H_5O_3N_2$  in auf 160–170° erhitzte Schwefelsäure (D: 1,83) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C. 1900 I*, 1114). — Blättchen (aus Wasser). F: 69,5–71,5°; löslich in Wasser (GA., HE.). Der lösliche Aminoaldehyd geht nach kurzer Zeit unter Dunkelfärbung in ein Produkt über, das in Wasser und anderen Solvenzien in der Kälte unlöslich ist und unter siedendem Wasser nicht mehr schmilzt (GA., HE.; WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 102). Sowohl der lösliche Aminoaldehyd als auch das aus ihm entstehende unlösliche Produkt lösen sich beim Kochen mit Säuren, aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten dunkelrote krystallisierte Salze aus; das so mit Salzsäure erhaltene dunkelrote Produkt nimmt beim Waschen mit Wasser eine ziegelrote Farbe an, die auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure wieder in Dunkelrot umschlägt (GA., HE.). Absorptionsspektrum des 4-Amino-benzaldehyds in alkoh. Lösung: BALY, MARSDEN, *Soc.* **93**, 2110. — Behandelt man die Lösung von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd in Eisessig mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter Kühlung, so bildet sich p-Diazoaminobenzaldehyd (Syst. No. 2235) (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 118). Fügt man zur Suspension von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzaldehyd in 2 Mol.-Gew. verd. Salzsäure unter Kühlung die Lösung von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit, so läßt sich in normaler Weise eine Diazoniumsalzlösung erhalten, die zur Herstellung von Azoverbindungen oder Diazoaminoverbindungen verwendet werden kann (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 98, 117, 120, 121). Überführung von 4-Amino-benzaldehyd in Azofarbstoffe durch Diazotieren, Kuppeln mit geeigneten Phenolen oder Aminen und Kombinieren mit Hydrazinen: GEIGY & Co., D. R. P. 85233; *Frdl.* **4**, 705; Gesellsch. f. chem. Ind., D. R. P. 90357, 91817; *Frdl.* **4**, 993. Diazotiert man 4-Amino-benzaldehyd in salzsaurer Suspension und fügt bei 0° eine salzsaure Kupferchloridlösung hinzu, so erhält man 4-Chlor-benzaldehyd (Bd. VII, S. 235) (WALTHER, RAETZE, *J. pr.* [2] **65**, 259). Beim Hinzufügen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Natriumnitrit zu einer heißen Lösung von 4-Amino-benzaldehyd in verd. Salzsäure entsteht 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) (WALTHER, BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] **57**, 538). Diazotiert man 4-Amino-benzaldehyd in salpetersaurer Suspension, verdünnt die Diazoniumsalzlösung mit Wasser und kocht, so erhält man 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 83) (W., K.; W., B.). 4-Amino-benzaldehyd gibt mit Aceton in siedender verd. Essigsäure 4-Amino-benzalacetone (RUPE, SIEBEL, *C. 1906 II*, 1324). Kondensation mit aromatischen Aminen zu Triphenylmethanderivaten: O. FISCHER, D. R. P. 16710; *Frdl.* **1**, 57. Durch Kondensation mit Arylderivaten des asymm. m-Tolylendiamins (glatter bei Gegenwart von  $FeCl_3$  in alkoh. Lösung) lassen sich Diaminophenylacridine (Phosphine) herstellen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 94951, 102072; *Frdl.* **5**, 375, 376).

#### Funktionelle Derivate des 4-Amino-benzaldehyds.

- a) Derivate, die lediglich durch Veränderung der Oxogruppe entstanden sind.

**4-Amino-benzaldehyd-anil**, [4-Amino-benzal]-anilin  $C_{13}H_{11}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Eintragen des 4-Amino-benzaldehyds in eine siedende Lösung von salzsaurem Anilin in Wasser oder durch Kochen des Aldehyds mit Anilin (WALTHER, KAUSCH, *J. pr.* [2] **56**, 111). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 110°; leicht löslich in Säuren, unlöslich in Alkalien; kochende Säuren spalten in die Komponenten;  $CS_2$  liefert bei 130° eine gelbgrüne unlösliche Verbindung (W., K.).

Ein als [4-Amino-benzal]-anilin aufgefaßtes öliges Produkt wurde erhalten, als eine Lösung von 114 Tln. [4-Nitro-benzyl]-anilin (Bd. XII, S. 1085) in 400 Tln. Alkohol mit einer Lösung von 120 Tln. krystallisiertem Natriumsulfid ( $Na_2S + 9H_2O$ ) und 32 Tln. Schwefel in 100 Tln. Wasser zum schwachen Sieden erhitzt wurde (Höchster Farb., D. R. P. 99542; *Frdl.* **5**, 112; vgl. ALWAY, WALKER, *Am.* **30**, 107).

**4-Amino-benzaldehyd-p-tolylimid**, [4-Amino-benzal]-p-toluidin  $C_{14}H_{11}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von [4-Nitro-benzyl]-p-toluidin (Bd. XII,



S. 1086) mit Natriumsulfid und Schwefel in wäßrig-alkoholischer Lösung (Höchster Farbwh., D. R. P. 99542; *Frdl.* 5, 113). — Kondensation mit salzsauren m-Diaminen: H. F., D. R. P. 106719; *Frdl.* 5, 377.

**4-Amino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-amino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{15}H_{17}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-benzaldehyd und 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (MÖHLAU, B. 31, 2252). — Gelbe Blättchen oder Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 191—192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Pyridin und Dimethylanilin. In verd. Säuren mit orangegelber Farbe löslich, die bald verblaßt, da die Verbindung in ihre Komponenten zerlegt wird. In Eisessig mit roter Farbe löslich.

**N.N'-Bis-[4-amino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{20}H_{18}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N)_2C_6H_4$ . B. Aus 4-Amino-benzaldehyd und p-Phenylendiamin (MÖHLAU, B. 31, 2254). — Gelbe Krystalle (aus Aceton). F: 190°.

**4-Amino-benzaldoxim**  $C_7H_9ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-benz-anti-aldoxim (Bd. VII, S. 259) mit Schwefelammonium (GABRIEL, HERZBERG, B. 16, 2001). Beim Eintragen von feingepulvertem 4-Amino-benzaldehyd in eine siedende, wäßrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (WALTHER, KAUSCH, J. pr. [2] 56, 113). — Gelbe Krystalle. F: 124° (GA., H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Natronlauge; löslich in Säuren (GA., H.). Gibt mit Salzsäure salzsaures Hydroxylamin und ein salzsäurehaltiges dunkelrotes Produkt, das in heißer wäßriger Lösung mit Natronlauge 4-Amino-benzaldehyd liefert (G., H.). — Hydrochlorid. Rote Nadeln (W., K.).

**Bis-[4-amino-benzal]-hydrazin, 4,4'-Diamino-benzaldazin, symm. Bis-[4-amino-phenyl]-azimethylen**  $C_{14}H_{14}N_4 = [H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2$ . B. Bei längerem Kochen von 10 g 4-Amino-benzaldehyd mit 14 g Hydrazinsulfat, gelöst in Wasser (WALTHER, KAUSCH, J. pr. [2] 56, 113). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 245° (W., K.), ca. 248° (VORLÄNDER, B. 39, 808). Gibt unter günstigen Bedingungen beim Schmelzen eine anisotrope Flüssigkeit (V.). Unlöslich in Wasser (W., K.).

b) Derivate des 4-Amino-benzaldehyds, die durch Veränderung der Amino-gruppe (bezw. der Aminogruppe und der Oxogruppe) entstanden sind.

**4-Methylamino-benzaldehyd**  $C_8H_9ON = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man läßt auf Methylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das sich ausscheidende Reaktionsprodukt  $CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot SO_3H$  durch Kochen mit Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). Man trägt die aus Alloxan und Methylanilin erhaltliche Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3775) in 155° heiße Schwefelsäure (D: 1,8) ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; C. 1900 I, 1114). — Rhombenförmige Tafeln (aus Wasser). F: 57—58° (G. & Co.), 60—61° (B. & S.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löst sich in Disulfidlösung (B. & S.).

**4-Dimethylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{11}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man versetzt eine abgekühlte Lösung von Dimethylanilin in Salzsäure mit Formaldehyd, gibt nach 24-stdg. Stehen 3-nitro-benzolsulfonsaures Natrium (Bd. XI, S. 68) hinzu und behandelt mit nascentem Wasserstoff (aus Eisenspänen und Salzsäure); man zerlegt die entstandene Dimethylaminobenzal-Verbindung der Metanilsäure durch Kochen der sodaalkalischen Lösung mit Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 105105; C. 1900 I, 239). Ein Gemisch von 30 Tln. 3-nitro-benzolsulfonsaurem Natrium, 12 Tln. Dimethylanilin, 20 Tln. konz. Schwefelsäure und 7,5 Tln. 40%igem Formaldehyd in 1200 Tln. Wasser wird elektrolytisch reduziert, die dadurch gebildete Dimethylaminobenzal-Verbindung wird durch Kochen ihrer ammoniakalischen Lösung in Metanilsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd gespalten (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; C. 1900 I, 238). Man läßt auf Dimethylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das hierbei sich abscheidende Reaktionsprodukt  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot SO_3H$  durch Kochen mit Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). Man läßt auf Dimethylanilin in salzsaurer Lösung Formaldehyd, eine Sulfonsäure des p-Toluidins und Kaliumdichromat oder Kupferchlorid einwirken und zerlegt das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Sodälösung (WALTHER, D. R. P. 118567; C. 1901 I, 652). Man gibt zu einer erwärmten Lösung von 5 g Dimethylanilin in 4 ccm 40%iger Formaldehydlösung und 10 ccm rauchender Salzsäure 5 g salzsaures 4-Nitroso-dimethylanilin, filtriert nach Beendigung der Reaktion das ausgeschiedene salzsaure Salz des N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylen-

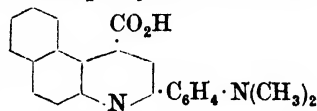
diamins (S. 34) ab, setzt aus diesem durch Kochen mit verd. Alkalilauge die Base in Freiheit und behandelt diese in essigsaurer Lösung mit Formaldehyd, wodurch 4-Dimethylamino-benzaldehyd abgespalten wird (ULLMANN, FREY, B. 37, 858; vgl. BENDER, B. 28, 110; MÖHLAU, B. 31, 2252). Entsteht aus Trichlormethyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 628) durch Erhitzen mit wäbrigem (KNÖFLER, BOESSNECK, B. 20, 3194) oder alkoholischem (BOESSNECK, B. 18, 1520; 19, 367) Alkali. Bei mehrstündigem Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Eisessig auf dem Wasserbade (WEIL, B. 27, 3317). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1916) mit Äther oder Petroläther im geschlossenen Rohr auf 200° oder mit Dimethylanilin auf 180° (STAUDINGER, STOCKMANN, B. 42, 3492). Man trägt die aus Alloxan und Dimethylanilin erhaltliche Verbindung  $OC\begin{smallmatrix} NH\cdot CO \\ NH\cdot CO \end{smallmatrix}C(OH)\cdot C_6H_4\cdot N(CH_3)_2$  (Syst. No. 3775) in 155° heiße Schwefelsäure (D: 1,8) ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; C. 1900 I, 1114).

Blättchen (aus Wasser). F: 73° (BOESS., B. 18, 1520), 74° (WEIL).  $Kp_{17}$ : 176—177° (SACHS, STEINERT, B. 37, 1733). Löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln; löslich in Säuren (BOESS., B. 18, 1520). Absorptionsspektrum in alkoh. Lösung: BALY, MARSDEN, Soc. 93, 2111.

4-Dimethylamino-benzaldehyd zersetzt sich bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Dimethylanilin und Formaldehyd (F. SACHS, STEINERT, B. 37, 1733). Bildet beim Kochen seiner alkoh. Lösung mit frisch gefälltem Silberoxyd einen Silberspiegel (BOESSNECK, B. 18, 1520). Bei der Oxydation von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Wasserstoffsäureoxyd in saurer Lösung entstehen geringe Mengen 4-Dimethylamino-benzoesäure (KNÖFLER, BOESSNECK, B. 20, 3194). Bei der Einw. von rauchender von nitrosen Gasen befreiter Salpetersäure unter Kühlung entsteht 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3576). Dieser entsteht auch bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure (bei höchstens 10°) (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 92010; *Frdl.* 4, 141) oder von 63%iger Salpetersäure (bei 0°) (RUPE, SCHWARZ, *Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie* 3, 400) auf die Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure. Bei der Einw. von 30% Anhydrid enthaltender rauchender Schwefelsäure auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei 170° entsteht eine Monosulfonsäure (Syst. No. 1928) (KALLE & Co., D. R. P. 95829; *Frdl.* 4, 142). 4-Dimethylamino-benzaldehyd liefert bei der Einw. von alkoh. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur 4,4'-Tris-dimethylamino-hydrobenzamid (S. 35) (F. SACHS, STEINERT, B. 37, 1736). — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium 4,4'-Bis-dimethylamino-dibenzyldisulfid (Bd. XIII, S. 623); bei Verwendung eines an Schwefelwasserstoff reichen Schwefelammoniums entsteht daneben die Verbindung  $C_{18}H_{26}N_2S_3$  (S. 33) (MANCHOT, ZAHN, KRÄNZLEIN, A. 345, 324). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Hydroxylamin entsteht 4-Dimethylamino-benzaldoxim (S. 35) (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, B. 39, 882). 4-Dimethylamino-benzaldehyd gibt nicht die Aldehydreaktion mit Benzolsulfohydroxamsäure (Bd. XI, S. 51) (ANGELI, MARCHETTI, R. A. L. [5] 17 II, 365; vgl. ANGELI, CASTELLANA, R. A. L. [5] 18 I, 378). Reagiert in alkoh. Lösung mit sehr verd. Hydrazinlösung unter Bildung von Bis-[4-dimethylamino-benzal]-hydrazin (S. 36) (KNÖFFER, M. 30, 31, 34). Über die Einw. von heißer wäßr. Kalilauge auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd vgl. ROUSSET, Bl. [3] 11, 318; v. BRAUN, KRUBER, B. 45 [1912], 2991; CLEMO, SMITH, Soc. 1928, 2423. Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 856, 870. — Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 2,4-Dinitro-toluol (Bd. V, S. 339) in Gegenwart von Piperidin auf 100° entsteht 2',4'-Dinitro-4-dimethylamino-stilben (Bd. XII, S. 1333); beim Erhitzen mit 2,4,6-Trinitro-toluol (Bd. V, S. 347) bildet sich das Additionsprodukt  $C_9H_{11}ON + C_7H_5O_6N_3$  (S. 33) (F. SACHS, STEL., B. 37, 1744). Tropft man zur Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure bei -3° bis 0° Acetaldehyd, so wird 4-Dimethylamino-zimtaldehyd (S. 71) gebildet (MÖHLAU, ADAM, C. 1907 I, 107). 4-Dimethylamino-benzaldehyd läßt sich mit Aceton in alkoh. Lösung in Gegenwart von wenig Natronlauge zu [4-Dimethylamino-benzal]-aceton (S. 72) kondensieren (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3575). Kondensation mit cyclischen Ketonen, wie Cyclopentanon: WALLACH, C. 1908 I, 637. Gibt in Benzol in Gegenwart von Chlorwasserstoff mit Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) [4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon (S. 127) und Bis-[4-dimethylamino-benzal]-dibenzylketon (S. 130) (MAYERHOFER, M. 28, 592). Beim 2—3-stdg. Erwärmen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit wasserfreier Blausäure auf 35—40° entsteht 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril (Syst. No. 1911) (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3571). Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Malonitril (Bd. II, S. 589) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Soda (WALTER, B. 35, 1320) oder von Piperidin (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3577) bildet sich [4-Dimethylamino-benzal]-malonitril (Syst. No. 1908). Oxalylchlorid sowie Phosgen reagieren mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd unter Bildung von 4-Dimethylamino-benzalchlorid (Bd. XII, S. 990) (STAUDINGER, B. 42, 3966). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Anilin auf dem Wasserbade bildet sich 4-Dimethylamino-benzaldehyd-anil (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3573). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in ein Gemisch aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Dimethyl-



anilin entsteht Leukokrystallviolett (Bd. XIII, S. 315) (BOESSNECK, *B.* 19, 366). 4-Dimethylamino-benzaldehyd kondensiert sich mit Brenztraubensäure und  $\beta$ -Naphthylamin in absol. Alkohol zu [4-Dimethylamino-phenyl]-benzochinolincarbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3439) (F. SACHS, STEINERT, *B.* 37, 1742). Mischt man die warmen wäßrigen Lösungen der Hydrochloride von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Phenylendiamin, so erhält man N,N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-phenylendiamin-(1.4) (BENDER, *B.* 28, 110; MÖHLAU, NEUBERT, *B.* 28, 326). Beim Versetzen der alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit einer abgekühlten wäßrigen Lösung von 2-Amino-phenol erhält man 2-[4-Dimethylamino-benzalmino]-phenol (MÖHLAU, ADAM, *C.* 1907 I, 109). Mit Anthranilsäure (Syst. No. 1889) reagiert 4-Dimethylamino-benzaldehyd unter Bildung eines roten Additionsproduktes  $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H} + (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CHO}$  (PAWLEWSKI, *B.* 41, 2353). Auch mit der 3- oder 2-Amino-1-methylindol-carbonsäure-(2 oder 3) (Syst. No. 3436) bildet sich ein rotes Additionsprodukt (REIF, *B.* 42, 3045). Läßt man auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd 2 Mol.-Gew. Methylmagnesiumjodid in äther. Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eis und verd. Schwefelsäure, so erhält man Methyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 628); in ähnlicher Weise entsteht mit Äthylmagnesiumbromid Äthyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 636), mit Phenylmagnesiumbromid 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696), mit Benzylmagnesiumchlorid [4-Dimethylamino-phenyl]-benzyl-carbinol (Bd. XIII, S. 706), mit  $\alpha$ -Naphthylmagnesiumbromid [4-Dimethylamino-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-carbinol (Bd. XIII, S. 732) (F. SACHS, STEINERT, *B.* 37, 1742; F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 512). Bringt man 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 4 Mol.-Gew. Methylmagnesiumbromid in Äther zur Reaktion, erhitzt nach dem Abdestillieren des Äthers das Reaktionsprodukt auf 100° und zersetzt dann mit Eis und Schwefelsäure, so erhält man Dimethylcumidin (Bd. XII, S. 1147); in ähnlicher Weise entsteht mit Äthylmagnesiumbromid N,N-Dimethyl-4-[diäthylcarbin]-anilin (Bd. XII, S. 1178), mit Phenylmagnesiumbromid 4-Dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XII, S. 1342) (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 520).



Bei Verfütterung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd an Kaninchen treten im Harn 4-Dimethylamino-benzoesäure, 4-Methylamino-benzoesäure und Mono-[4-dimethylamino-benzoyl]-glykuronsäure (Syst. No. 1905) auf (JAFFÉ, *H.* 43, 374; *B.* 38, 1208). Über ein bei der Einw. von salzsaurem 4-Dimethylamino-benzaldehyd auf menschlichen Harn entstehendes rotes Produkt vgl. PRÖSCHER, *H.* 31, 520.

Verwendung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782, 73126; *Frdl.* 2, 47; 3, 108; BAYER & Co., D. R. P. 62574, 125134; *Frdl.* 3, 98; *C.* 1901 II, 1106; GEIGY & Co., D. R. P. 169929, 209535; *C.* 1906 I, 1722; *C.* 1909 I, 1625.

Farbenreaktionen des 4-Dimethylamino-benzaldehyds mit Phenolen und verschiedenen acyclischen, isocyclischen und heterocyclischen Verbindungen: FLEIG, *Bl.* [4] 3, 1038; mit Skatol: RACIBORSKI, *C.* 1907 I, 1595; mit Tryptophan und mit Proteinstoffen: ROHDE, *H.* 44, 164.

Verbindung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit 2.4.6-Trinitro-toluol  $\text{C}_6\text{H}_2\text{ON} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_3$ . Krystalle (aus Ligroin). F: 60°; wird von Mineralsäure zerlegt (F. SACHS, STEINERT, *B.* 37, 1745).

Hydrochlorid des 4-Dimethylamino-benzaldehyds  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} + \text{HCl}$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (STAUDINGER, *B.* 42, 3980). — Krystalle. F: 107—109°. Zerfällt in Wasser unter Rückbildung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd.

Verbindung  $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{S}_3$ . *B.* Neben 4,4'-Bis-dimethylamino-dibenzyl-disulfid (Bd. XIII, S. 623) aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und schwefelwasserstoffreichem alkoholischem Schwefelammonium (MANCHOT, ZAHN, KRÄNZLEIN, *A.* 345, 325). — Krystalle (aus Chloroform + Alkohol). F: 162°.

4-Dimethylamino-benzaldehyd-anil, [4-Dimethylamino-benzal]-anilin  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Anilin auf dem Wasserbade (F. SACHS, LEWIN, *B.* 35, 3573). Beim 2-stgd. Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoylameisensäure mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 180° (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3492). — Grünlichgelbe Krystalle. F: 100°; löslich in konz. Schwefelsäure mit rötlicher Farbe (F. S., L.). Färbt Wolle in essigsaurer Lösung grünlichgelb (F. S., L.).

4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-nitro-anil], N-[4-Dimethylamino-benzal]-4-nitro-anilin  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NO}_2$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 699) und 4-Nitro-anilin in Normal-salzsäure auf dem Wasserbade (GUYOT, GRANDERYE, *C. r.* 134, 550). Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Nitro-anilin (GU., GR.). — Orangefarbige Plättchen. F: 198—199°. — Hydrochlorid. Violette Nadeln. F: 193°.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-p-tolylimid, [4-Dimethylamino-benzal]-p-toluidin**  $C_{16}H_{18}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3573). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 120—121°.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2-oxy-anil], 2-[4-Dimethylamino-benzalaminio]-phenol**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol durch 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in Wasser (MÖHLAU, ADAM, Ztschr. für Farbenindustrie 5, 410; C. 1907 I, 109). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2-methoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-o-anisidin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3574). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 113—114°.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-oxy-anil], 4-[4-Dimethylamino-benzalaminio]-phenol**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Amino-phenol (MÖHLAU, ADAM, Ztschr. für Farbenindustrie 5, 409; C. 1907 I, 108). — Gelbe Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 265°. Unlöslich in indifferenten Mitteln. In konz. Schwefelsäure hellgelb löslich.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-methoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-p-anisidin**  $C_{16}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Anisidin (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3574). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 138—140°.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-äthoxy-anil], [4-Dimethylamino-benzal]-p-phenetidin**  $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Phenetidin (F. SACHS, LEWIN, B. 35, 3575). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 145—146° (F. S., L.). Über das Auftreten verschiedener Formen beim Erstarren der Schmelze vgl. VORLÄNDER, B. 40, 1425.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[2-oxy-naphthyl-(1)]-imid, 1-[4-Dimethylamino-benzalaminio]-naphthol-(2)**  $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) (MÖHLAU, ADAM, Ztschr. für Farbenindustrie 5, 410; C. 1907 I, 109). — Gelbe Blättchen (aus Toluol). F: 109°. Sehr zersetzlich. In konz. Schwefelsäure dunkelorange löslich.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-oxy-naphthyl-(1)]-imid, 4-[4-Dimethylamino-benzalaminio]-naphthol-(1)**  $C_{19}H_{18}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) (M., A., Ztschr. für Farbenindustrie 5, 410; C. 1907 I, 109). — Gelbe Nadeln (aus Xylol). F: 199°. In konz. Schwefelsäure hellorange löslich.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-amino-anil], N-[4-Dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 699) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) (GUYOT, GRANDERYE, C. r. 134, 551). — Hellgelbe Krystalle. In Eisessig rot löslich.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N,N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{17}H_{21}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Entsteht, neben wenig N,N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin, beim Versetzen einer heißen Lösung von 50 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) und 50 g Dimethylanilin in 300 g Salzsäure (D: 1,17) mit 100 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677); beim Erkalten scheidet sich nur das salzsaure Salz des N,N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamins (S. 35) aus (MÖHLAU, FRITZSCHE, B. 26, 1041; BENDER, B. 28, 109; Mö., NEUBERT, B. 28, 326; vgl. ULLMANN, FREY, B. 37, 858). Beim Vermischen der wäßrigen Lösungen von 3 g salzsaurem 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 2,7 g salzsaurem 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (BE., B. 28, 111; vgl. Mö., B. 31, 2253). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Petroläther). F: 229° (Mö., Fr.), 229—230° (BE., B. 28, 111). Destilliert in kleinen Mengen unzersetzt (Mö., Fr.). Unlöslich in kaltem Alkohol und in Äther, schwer löslich in siedendem Alkohol (Mö., Fr.). In konz. Schwefelsäure hellgelb löslich (Mö., ADAM, C. 1907 I, 108). Färbt sich beim Liegen an salzsäurehaltiger Luft rot (Mö., B. 31, 2253). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entstehen Dimethyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 902) und 4-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) (Mö., Fr.). Das salzsaure Salz zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Amino-dimethylanilin (BE., B. 28, 110; Mö., B. 31, 2253), doch bleibt die Spaltung unvollständig (U., Fr.). Die Abspaltung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd aus N,N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-phenylendiamin erfolgt vollständig beim Kochen der essigsauren Lösung mit 40%igem Formaldehyd oder beim Versetzen der auf 0° abgekühlten salzsauren Lösung mit wäßr. Natriumnitrit (U., Fr.). —

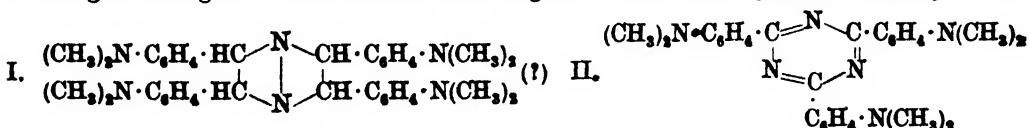
$C_{17}H_{21}N_3 + 2 HCl$ . Tafeln oder Prismen (aus verdünnter Salzsäure), die im auffallenden Lichte schwärzlich-grün, im durchfallenden tiefrot erscheinen; färbt tannierte Baumwolle bräunlichrot (Mö., B. 31, 2253).

**N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{24}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2 \cdot C_6H_4$ . B. Entsteht neben N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin beim Versetzen eines siedenden Gemisches aus 50 g Dimethylanilin und 300 g Salzsäure (D: 1,17) mit 100 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) (MÖHLAU, FRITZSCH, B. 26, 1038; BENDER, B. 28, 109; MÖHLAU, NEUBERT, B. 28, 326). Man versetzt eine warme Lösung von 10 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) in 150 g Salzsäure (D: 1,17) erst mit 50 g Dimethylanilin und dann, auf einmal, mit 100 g festem salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Salz des N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamins aus (M., F.; B.; M., N.). Das salzsaure Salz entsteht beim Vermischen der warmen, wäßrigen Lösungen von 6 g salzsaurem 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 2,2 g salzsaurem p-Phenylendiamin (B., B. 28, 110; vgl. M., B. 31, 2254). — Goldgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Dimethylanilin). Schmilzt gegen 277° (B.), rasch erhitzt bei 277—278° (M., B. 31, 2254). Unlöslich in fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in heißem Dimethylanilin (M., F.). — Zerfällt bei der Destillation unter partieller Verkohlung in p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-toluidin (M., F.). Chlorkalk erzeugt Chinondichloridiimid (Bd. VII, S. 624) (M., F.). Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entstehen p-Phenylendiamin und Dimethyl-p-toluidin (M., F.). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser erfolgt Zersetzung unter Bildung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd und p-Phenylendiamin (B.; M.). —  $C_{24}H_{26}N_4 + 2 HCl + H_2O$ . Hellrote Nadelchen (M., F.). —  $C_{24}H_{26}N_4 + 2 HCl + 5 H_2O$ . Braunrote, stahlblaue Nadeln (M., F.); färbt tannierte Baumwolle rötlichbraun (M.).

**N.N'-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-benzidin**  $C_{30}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4]_2$ . B. Beim Kochen von Hydrazobenzol (Syst. No. 1950) in Eisessiglösung bei Gegenwart von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (F. SACHS, WHITTAKER, B. 35, 1435). Beim Kochen von Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in alkoh. Lösung (F. S., W.). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt bei 318°.

**4.4.'4''-Tris-[4-dimethylamino-benzalaminio]-triphenylmethan, N.N'.N''-Tris-[4-dimethylamino-benzal]-paraleukanilin**  $C_{48}H_{48}N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4]_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Paraleukanilin (Bd. XIII, S. 313) in siedendem absolutem Alkohol mit 3 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (O. FISCHER, FRITZEN, EILLES, J. pr. [2] 79, 566). — Hellgelbe Prismen (aus Chloroform-Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit stark gelber Farbe. Färbt sich am Licht tiefgelb.

**4.4.'4''-Tris-dimethylamino-hydrobenzamid**  $C_{27}H_{33}N_5 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_3 \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur (SACHS, STEINERT, B. 37, 1736). — Prismen (aus Chloroform + Äther). F: 193°. Löslich in Chloroform, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Löst sich in Eisessig und Eisessigäureanhydrid mit dunkelgrüner Farbe, die bei schwachem Erwärmen in blaugrün übergeht. Beim Kochen oder längeren Stehen dieser gefärbten Lösungen tritt



Entfärbung unter Zerfall des Produktes in 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Ammoniak ein. — Liefert durch 6-stdg. Erwärmen auf 150—160° 2.3.5.6-Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-pyrazintetrahydrid (?) (Formel I) (Syst. No. 3767) und Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-kyaphenin (Formel II) (Syst. No. 3988). —  $C_{27}H_{33}N_5 + 3 HCl$ . Gelb. F: 264—265°. — Oxalat. F: 140—145°. — Pikrat  $C_{27}H_{33}N_5 + C_6H_5O_7N_3$ . Färbt sich bei 160—170° grün; schmilzt gegen 213°.

**4-Dimethylamino-benzaldoxim**  $C_9H_{11}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Man erhitzt 10 g 4-Dimethylamino-benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und eine konzentrierte wäßrige Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 5 g Natriumcarbonat 2 Stdn. auf dem Wasserbade und fällt mit Wasser (BRESLER, FRIEDEMANN, MAI, B. 39, 882). Beim Kochen von N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-benzal]-p-phenylendiamin, salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol (ULLMANN, FREY, B. 37, 860). — Gelbbraune Blättchen (aus Alkohol), gelbe Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 144° (KNÖFLER, BOESSNECK, B. 20, 3195). Leicht löslich in Äther, Benzol, Eisessig und siedendem Alkohol (U., FREY). Geschwindigkeit der Alkylierung mit Äthyljodid und Natriumäthylat: GOLDSCHMIDT, Z. El. Ch. 14, 581. — Liefert mit Benzoldiazoniumsalz in ätzalkalischer Lösung eine Verbindung  $C_{24}H_{26}O_2N_6$  (s. bei Diazobenzol, Syst. No. 2193) (B., FRIE., M., B. 39, 882; A. 353, 234).

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon**  $C_{10}H_{14}ON_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol mit Semicarbazid und Kaliumacetat in Wasser (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 525). — Gelbe Blättchen (aus 96%igem Alkohol). Schmilzt bei 224° (korr.) unter Zersetzung. Löslich in heißem Alkohol und 50%iger Essigsäure, unlöslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Natronlauge.

**Bis-[4-dimethylamino-benzal]-hydrazin**, **4,4'-Bis-dimethylamino-benzaldazin**, **symm. Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-azimethylen**  $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2$ . *B.* Beim Versetzen einer sehr verd. Lösung von Hydrazinsulfat und Soda mit einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (KNÖPFER, *M.* 30, 31, 34). — F: 250—253° (Zers.) (VORLÄNDER, *B.* 39, 808). — Gibt mit Phenylhydrazin in siedendem Alkohol oder siedendem Eisessig das Phenylhydrazon des 4-Dimethylamino-benzaldehyds (K.).

**4-Äthylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{11}ON = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Man läßt auf Äthylanilin Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das hierbei sich abscheidende Reaktionsprodukt  $C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5(CH_3)(SO_3H)$  durch Kochen mit Ammoniak (GEIGY & Co., D. R. P. 103578, 105105; *C.* 1899 II, 927; 1900 I, 239). Man versetzt eine kalte salzsaure Lösung von Benzidin mit Kaliumchromatlösung und fügt sodann, ohne zu filtrieren, eine salzsaure, mit Formaldehyd versetzte Lösung von Äthylanilin hinzu; hierbei scheidet sich ein Kondensationsprodukt aus 4-Äthylamino-benzaldehyd und Benzidin aus, das durch Kochen mit Mineralsäure in die Komponenten gespalten werden kann (WALTER, D. R. P. 118567; *C.* 1901 I, 652). Durch Erhitzen einer wäßr. Aufschlammung von N-[4-Äthylamino-benzal]-sulfanilsäure (Syst. No. 1923) mit 10%iger Natronlauge (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 858). Durch Eintragen der aus Alloxan und Äthylanilin erhältlichen Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3775) in Schwefelsäure (D: 1,8), die auf 160° erwärmt ist (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* 1900 I, 1114). — Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 79° (U., F.), 81—82° (B. & S.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol, löslich in siedendem Ligroin und heißem Wasser (U., F.; B. & S.). Aus der Lösung in Disulfit wird der Aldehyd durch Soda regeneriert (B. & S.).

**4-Äthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil]**, **N,N-Dimethyl-N'-[4-äthylamino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{17}H_{21}N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Äthylanilin in salzsaurer Lösung, 40%iger Formaldehydlösung und salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in der Wärme (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 857). — Hydrochlorid. Rote Nadeln.

**4-Äthylamino-benzaldoxim**  $C_9H_{11}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . Gelbliche Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F: 118°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin; leicht in Natronlauge (U., F., *B.* 37, 858).

**4-Methyläthylamino-benzaldehyd**  $C_{10}H_{13}ON = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Beim Kochen von 4-Methyläthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Formaldehydlösung (U., F., *B.* 37, 862). — Krystalle. F: 14°.  $Kp_{20}$ : 180°. Schwer löslich in Ligroin und Wasser.

**4-Methyläthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil]**, **N,N-Dimethyl-N'-[4-methyläthylamino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{18}H_{23}N_3 = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Man erhitzt Methyläthylanilin mit Formaldehydlösung und Salzsäure und trägt in die Lösung salzsaures 4-Nitroso-dimethylanilin ein (U., F., *B.* 37, 861). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 216°. Leicht löslich in Benzol und Dimethylanilin, schwer in siedendem Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser rot wird.

**4-Diäthylamino-benzaldehyd**  $C_{11}H_{15}ON = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Beim Behandeln von Trichlormethyl-[4-diäthylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 628) mit alkoh. Kali (BOESSNECK, *B.* 19, 369). Beim Erhitzen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] in Eisessiglösung mit Formaldehydlösung (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 860). Man trägt die aus Alloxan und Diäthylanilin erhältliche Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$  (Syst. No. 3775) in konz. Schwefelsäure von 155° ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *C.* 1900 I, 1114). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 41° (BOESSNECK; U., F.).  $Kp_7$ : 174° (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 524). — Leicht löslich in den üblichen Solvenzien (U., F.). Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 169929, 209535; *C.* 1906 I, 1722; 1909 I, 1625.

**4-Diäthylamino-benzaldehyd-anil**, **[4-Diäthylamino-benzal]-anilin**  $C_{17}H_{21}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd mit Anilin auf dem Wasserbade (F. SACHS, L. SACHS, *B.* 38, 526). — Eigelbe Schuppen (aus

Petroläther). F: 108—109°. Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Petroläther, sehr leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

**4 - Diäthylamino - benzaldehyd** - [4 - dimethylamino - anil], N.N - Dimethyl-N' - [4 - diäthylamino-benzal] - p - phenylendiamin  $C_{19}H_{25}N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Einrühren von 50 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in die heiße Lösung von 50 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) und 26,6 g Diäthylanilin in 130 g konz. Salzsäure (MÖHLAU, B. 31, 2253; vgl. auch ULLMANN, FREY, B. 37, 860). — Gelbe Nadelchen oder dunkelgelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 136° (U., F.), 140—141° (M.); unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in kaltem Methylalkohol und Äthylalkohol (M.). — Gibt beim Erhitzen mit Formaldehyd in Eisessiglösung 4-Diäthylamino-benzaldehyd (U., F.). — Hydrochlorid. Rote prismatische Krystalle mit stahlblauem Glanz (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure mit orange gelber bis gelber Farbe (M.).

**N.N'-Bis-[4-diäthylamino-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{28}H_{34}N_4 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N]_2C_6H_4$ . B. Aus 100 g salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin und 53 g Diäthylanilin in 65 g heißer konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von 5,9 g Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566) (MÖHLAU, B. 31, 2255). — Goldgelbe Nadeln (aus Dimethylanilin). F: 206,5—207,5°. Ziemlich leicht löslich in heißem Dimethylanilin, unlöslich in Wasser und Benzol, sonst schwer löslich. —  $C_{28}H_{34}N_4 + 2HCl + 7H_2O$ . Stahlblau glänzende, rote Nadeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**4-Diäthylamino-benzaldoxim**  $C_{11}H_{16}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Beim Kochen von N.N-Dimethyl-N' - [4-diäthylamino-benzal] - p-phenylendiamin und salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (ULLMANN, FREY, B. 37, 861). — F: 93°. Löslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**4-Diäthylamino - benzaldehyd - semicarbazon**  $C_{13}H_{18}ON_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd in Alkohol mit Semicarbazid (Bd. III, S. 98) und Kaliumacetat in Wasser (F. SACHS, L. SACHS, B. 38, 525). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 214° (korr.) (Zers.). Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Natronlauge.

**4 - Diäthylamino - benzaldehyd - thiosemicarbazon**  $C_{13}H_{18}N_4S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd in Alkohol und einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Thiosemicarbazid (Bd. III, S. 195) (F. SACHS, MICHAELIS, B. 39, 2167). — Gelbe, vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 180°. Unlöslich in Wasser und Äther; leicht löslich in Alkohol, weniger in Aceton, Benzol, Essigester, Eisessig und siedenden Alkalien.

**4-Anilino-benzaldehyd**  $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man läßt auf Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), dargestellt durch Reduktion von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) in neutraler Lösung mit Zinkstaub und Salmiak, in saurer Lösung einwirken und zersetzt das dabei entstehende Reaktionsprodukt  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(SO_3H)$  durch Kochen mit verd. Essigsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). — Gelbe, glasige Masse, die bei 70° ein Öl bildet. Leicht löslich in Äther und Benzol, weniger in Alkohol, sehr wenig selbst in heißem Wasser.

**4-Methylanilino - benzaldehyd**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man läßt auf Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt  $C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(SO_3H)$  (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). — Bleibt in der Kälte zähflüssig.

**4-Äthylanilino-benzaldehyd**  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man läßt auf Äthyldiphenylamin (Bd. XII, S. 181) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt  $C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(SO_3H)$  (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). — Bleibt in der Kälte zähflüssig.

**4-Benzylamino-benzaldehyd**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man läßt auf Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(SO_3H)$  (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). — Krystallinisch. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Benzin.

**4-Methylbenzylamino-benzaldehyd**  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Man läßt auf Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) Formaldehyd und 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_5 \cdot (CH_3)(SO_3H)$  durch Kochen mit verd. Natronlauge (GEIGY & Co.,

D. R. P. 103578; *C.* 1899 II, 927). — Prismen. F: 63°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr wenig in Benzin.

**4-Äthylbenzylamino-benzaldehyd**  $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Man läßt auf Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) Formaldehyd und 4-Hydroxylaminotoluol-sulfonsäure-(2) in saurer Lösung einwirken und zersetzt das Reaktionsprodukt  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_5(SO_3H)$  durch Kochen mit verd. Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* 1899 II, 927). — Öl, das unter 0° erstarrt.

**N-[4-Formyl-phenyl]-4-nitro-isobenzaldoxim**  $C_{11}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  bzw.  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  s. Syst. No. 4194.

**4-Acetamino-benzaldehyd**  $C_9H_9O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-benzaldehyd mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2003; ULLMANN, GREYER, *C.* 1903 I, 883; vgl. RUPF, SIEBEL, *C.* 1906 II, 1324). — Weiße Nadeln. F: 153° (U., Gr.), 154,5—155° (G., H.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (R., Sie.). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, *Ph. Ch.* 23, 462). — Liefert beim Nitrieren in konz. Schwefelsäure oder wenig Eisessig mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 90). Gibt mit Aceton und 1/2%iger Natronlauge 4-Acetamino-benzalacetone (S. 72) (Rv., Sie.).

**4-Acetamino-benzaldoxim**  $C_9H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Acetamino-benzaldehyd und Hydroxylamin (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2004). — Blättchen (aus Wasser). F: 205—206°.

#### Substitutionsprodukte des 4-Amino-benzaldehyds.

**2-Chlor-4-amino-benzaldehyd**  $C_7H_6ONCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CHO$ . *B.* Durch Einw. von in alkoholisch-wäßrigem Alkali oder in rauchender Schwefelsäure gelöstem Schwefel auf 2-Chlor-4-nitro-toluol (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* 4, 137). — Gelbliche Nadeln. F: 147°.

**2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CHO$ . *B.* Man läßt auf N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 603) in konz. Salzsäure 40%ige Formaldehydlösung und salzsaures 4-Nitroso-dimethylanilin einwirken, fällt mit Soda und kocht die erhaltene gelbe Verbindung  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CH : N \cdot C_6H_5 \cdot N(CH_3)_2$  in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig mit Formaldehydlösung (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 864). Durch Kondensation von Chloralhydrat mit N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin, Spalten mit alkoh. Kali und Reinigung durch die Disulfitverbindung (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 88338; *Frdl.* 4, 193). Eine Lösung von 25 kg 3-nitro-benzolsulfonsäurem Natrium und 10 kg N.N-Dimethyl-3-chlor-anilin in 90 kg Salzsäure und 300 l Wasser wird bei 40° mit 5 kg 40%igem Formaldehyd und 15 kg Gußeisenspänen behandelt; die in rotgelben Kryställchen abgeschiedene Verbindung wird in Soda gelöst und durch Kochen mit Natronlauge in Chlordimethylamino-benzaldehyd und Metanilsäure gespalten (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* 1900 I, 238). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Ligroin). F: 82° (A.-G. f. A., D. R. P. 88338; U., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig in siedendem Wasser (U., F.). Schwer flüchtig mit Wasserdämpfen (A.-G. f. A., D. R. P. 88338). — Gibt mit neutralen Sulfiten unter Druck erhitzt 4-Dimethylamino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (A.-G. f. A., D. R. P. 107918; *C.* 1900 I, 1113). Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe: A.-G. f. A., D. R. P. 88338, 90771; *Frdl.* 4, 193, 194; G. & Co., D. R. P. 198729; *C.* 1908 II, 123.

**2-Chlor-4-äthylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{10}ONCl = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CHO$ . *B.* Durch Reduktion eines Gemisches von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 604) und Formaldehyd in saurer Lösung und Zersetzung des entstandenen Produktes (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; *C.* 1900 I, 238). — Gelbliche Nadelchen. F: 101°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, weniger in Benzol.

**2-Chlor-4-diäthylamino-benzaldehyd**  $C_{11}H_{14}ONCl = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CHO$ . *B.* Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* 1900 I, 238). — Öl. Leicht löslich in konz. Salzsäure (G. & Co., D. R. P. 105103). — Kondensation mit aromatischen o-Oxycarbonsäuren zu Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 198729; *C.* 1908 II, 123.

**2,6-Dichlor-4-amino-benzaldehyd**  $C_7H_5ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ . *B.* Analog derjenigen des 2-Chlor-4-äthylamino-benzaldehyds (G. & Co., D. R. P. 105103; *C.* 1900 I,



238). — Nadeln, welche durch konz. Salzsäure orangefarben werden und beim Erhitzen sich mit gelber Farbe lösen. Schmilzt bei rascher Erhitzung bei 203—205°; beim schwachen Erhitzen erfolgt Bildung eines unschmelzbaren Kondensationsproduktes. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Benzol.

**2,6-Dichlor-4-dimethylamino-benzaldehyd**  $C_8H_8ONCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CHO$ . B. Analog derjenigen des 2-Chlor-4-äthylamino-benzaldehyds (G. & Co., D. R. P. 105403; C. 1900 I, 238). — Nadeln. F: 167°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Benzol.

**2-Nitro-4-amino-benzaldoxim**  $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Durch Erwärmen der alkoh. Lösung von 2,4-Dinitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 265) mit wäBr. Schwefelammoniumlösung auf dem Wasserbade (SACHS, KEMPF, B. 35, 1234, 2705). — Orange gelbe Nadeln (aus gleichen Teilen Alkohol und Wasser). F: 177—178° (SA., KE., B. 35, 1234). — Durch Reduktion entsteht 2,4-Diamino-benzaldoxim (SA., KE., B. 35, 2705). Liefert beim Erhitzen mit Ferrichlorid in Gegenwart von Salzsäure im Wasserdampfstrom 4-Chlor-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 261) (SA., KE., B. 36, 3300; SA., D. R. P. 149748; C. 1904 I, 909), mit Ferrisulfat und konz. Bromwasserstoffsäure im Wasserdampfstrom 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 263) (SA., SICHEL, B. 37, 1867).

**2-Nitro-4-acetamino-benzaldoximacetat**  $C_{11}H_{11}O_5N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei kurzem Kochen von 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim mit Essigsäureanhydrid (SACHS, KEMPF, B. 35, 2715). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 174° (korr.). Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, unlöslich in Benzol.

**2-Nitro-4-amino-benzaldehyd-semicarbazon**  $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man löst 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim in 50%iger Essigsäure und erhitzt mit salzsaurem Semicarbazid (Bd. III, S. 98) und Natriumacetat (SACHS, KEMPF, B. 35, 2715). — Rotes Krystallpulver (aus Wasser). Wird gegen 220° gelb, über 330° schwarz, ohne zu schmelzen.

**3-Nitro-4-amino-benzaldehyd**  $C_7H_7O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$ . B. Durch kurzes Erwärmen von 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (s. u.) mit sehr verd. Natronlauge oder besser mit konz. Salzsäure (COHN, SPRINGER, M. 24, 92). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 190,5—191°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Äther.

**3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd**  $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$ . B. Durch Behandlung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit rauchender, von nitrosen Gasen befreiter Salpetersäure unter Kühlung (SACHS, LEWIN, B. 35, 3577). Durch Nitrieren von 4-Dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 10° (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 92010; *Frdl.* 4, 141). Man löst 1 Tl. 4-Dimethylamino-benzaldehyd in 8—10 Tln. konz. Schwefelsäure und fügt bei 0° ein Mol.-Gew. 63%iger Salpetersäure hinzu (RUPE, SCHWARZ, *Ztschr. f. Farben- und Textilindustrie* 3, 400; C. 1905 I, 100). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102—103° (A.-G. f. A.), 103—105° (SA., L.), 104° (R., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, mäßig in heißem Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (SA., L.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung 3-Nitro-4-monomethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) (NOELTING, DEMANT, B. 37, 1029).

**Oxim**  $C_9H_{11}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd und salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali (NOELTING, DEMANT, B. 37, 1030). — Orangefarbene Prismen. F: 132°. Ziemlich löslich in den organischen Lösungsmitteln.

**3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd**  $C_9H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$ . B. Man kocht eine Verreibung von salzsaurem 4-Amino-benzaldehyd und Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid und nitriert das hierbei erhaltene Acetylierungsprodukt in konz. Schwefelsäure oder in wenig Eisessig mit Salpeterschwefelsäure bei 0° (COHN, SPRINGER, M. 24, 90). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 155°. Löslich in warmem Alkohol, heißem Wasser, schwer löslich in Äther; löslich in verd. Alkalien. — Liefert bei der Oxydation mit  $KMnO_4$  3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905). Längeres Erwärmen mit verd. Natronlauge liefert 3-Nitro-4-oxy-benzaldehyd; kurzes Erwärmen mit sehr verd. Natronlauge oder besser mit konz. Salzsäure ergibt 3-Nitro-4-amino-benzaldehyd. Beim Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf 160—170° entsteht 3-Nitro-4-amino-zimtsäure (Syst. No. 1906).

**Oxim**  $C_9H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd durch Oximierung (COHN, SPRINGER, M. 24, 91). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 206°.

**6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzaldehyd**  $C_8H_8O_3N_2Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot CHO$ . *B.* Durch Nitrieren von 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens  $10^\circ$  (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 90382; *Frdl.* 4, 141; ULLMANN, FREY, *B.* 37, 865). — Braungelbe Blätter (aus Alkohol). F:  $122-123^\circ$  (A.-G. f. A.),  $125^\circ$  (U., F.). Leicht löslich in Benzol und Eisessig (U., F.), ziemlich löslich in Äther und heißem Alkohol, schwer in heißem Ligroin (A.-G. f. A.).

**6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzaldehyd - anil**, [6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzal] - anilin  $C_{15}H_{14}O_3N_2Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Kochen von 6-Chlor-3-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd mit Anilin und Alkohol (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 865). — Ziegelrote Nadeln. F:  $118^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther und Benzol mit orangefarbener Farbe, unlöslich in Ligroin.

**6 - Chlor - 3 - nitro - 4 - dimethylamino - benzaldoxim**  $C_8H_{10}O_3N_2Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl(NO_2) \cdot CH:N \cdot OH$ . Orangerote Nadeln (aus Benzol-Ligroin). F:  $178^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol und Benzol mit orangefarbener Farbe, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin; die Lösung in verd. Natronlauge ist rot (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 865).

**2.6-Dinitro-4-amino-benzaldoxim**  $C_7H_6O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Durch Reduktion von 2.4.6-Trinitro-benzaldoxim mit Schwefelammonium in alkoh. Lösung (SACHS, EVERDING, *B.* 36, 961). — Krystalle (aus Wasser). F:  $243^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton.

**3.5 (P)-Dinitro-4-amino-benzaldehyd**  $C_7H_5O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CHO^1$ . *B.* Bei der Nitrierung von [4-Amino-benzal]-anilin in konz. Schwefelsäure durch Salpeterschwefelsäure bei höchstens  $5-6^\circ$  (WALTHER, BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 57, 537; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 89244; *Frdl.* 4, 140). — Gelbe Spieße (aus Aceton oder Alkohol). F:  $168^\circ$  (W., B.),  $170^\circ$  (K. & Co.).

*Derivate eines Schwefelanalogs des 4-Amino-benzaldehyds.*

**4-Amino-benzaldehyd-bis-[4-amino-phenyl]-mercaptal**, **4-Amino-benzal-bis-[4-amino-phenylsulfid]**  $C_{15}H_{14}N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2$ . *B.* Das Tris-hydrochlorid entsteht aus 4-Nitro-benzaldehyd-bis-[4-nitro-phenyl]-mercaptal (Bd. VII, S. 270) in Eisessig mit Zinn und konz. Salzsäure (FROMM, WITTMANN, *B.* 41, 2272). — Die freie Base ist unbeständig. —  $C_{15}H_{14}N_2S_2 + 3 HCl$ . Nadeln.

**4-Acetamino-benzaldehyd-bis-[4-acetamino-phenyl]-mercaptal**, **4-Acetamino-benzal-bis-[4-acetamino-phenylsulfid]**  $C_{22}H_{20}O_3N_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Amino-benzaldehyd-bis-[4-amino-phenyl]-mercaptal und Essigsäureanhydrid (FROMM, WITTMANN, *B.* 41, 2272). — Nadeln (aus Essigsäure). F:  $241^\circ$ .

**2.4-Diamino-benzaldehyd und seine Derivate.**

**2.4-Diamino-benzaldehyd**  $C_7H_8ON_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CHO$ . Vgl. dazu die Verbindung  $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{OH} \\ | \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$  (?) (Bd. VII, S. 265).

**2.4 - Diamino - benzaldoxim**  $C_7H_8ON_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot OH$ . *B.* Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-benzaldoxim (Bd. VII, S. 265) in alkoh. Lösung mit wäbr. Schwefelammonium (SACHS, KEMPF, *B.* 35, 1235). — Hellgelbliche Krystalle (aus Alkohol). F:  $199^\circ$  bis  $200^\circ$ . Löslich in kalten, verdünnten Säuren.

**2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd**  $C_{11}H_{16}ON_2 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CHO$ . *B.* Man kondensiert N.N.N'.N'-Tetramethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) mit Chloral und kocht das Kondensationsprodukt mit Natronlauge (SACHS, APPENZELLER, *B.* 41, 97). — In geringer Menge beim Erwärmen der aus Alloxan und Tetramethyl-m-phenylendiamin erhältlichen Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ | \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$  (Syst. No. 3775) mit Schwefelsäure (D: 1,8) auf  $160^\circ$  (S., A.). — Gelblichweiße Krystalle. Schmeckt beißend bitter. F:  $+8^\circ$ .  $Kp_{14}$ :  $203^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther; sehr leicht löslich in Säuren. Färbt sich an der Luft dunkelgelb und verharzt. — Wird durch Erwärmen mit Phloroglucin in salzsaurer Lösung und Zersetzen des gebildeten salzsauren Salzes mit Ammoniak in 2''4''-Bis-dimethylamino-2.4.6.2'4'.6'-hexaoxy-triphenylmethan(?) (Bd. XIII, S. 845) übergeführt. — Hydrochlorid. Sehr hygroskopische Krystalle. —

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. auch die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DE LANGE, *R.* 45 [1926], 48.



Pikrat  $C_{11}H_{16}ON_3 + C_6H_5O_2N_3$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 161—162°, nach vorherigem Sintern bei 145°. Schwer löslich in Wasser und Alkohol in der Kälte, leicht in der Wärme, fast unlöslich in Äther, Petroläther, Ligroin. —  $C_{11}H_{16}ON_3 + HgCl_2$ . Schwach grüngelbe tafelige Schuppen oder Nadeln (aus Wasser). F: 197° (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser.

**2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd-hydrason**, [2.4-Bis-dimethylamino-benzal]-hydrazin  $C_{11}H_{16}N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd mit alkoh. Hydrazinlösung (SACHS, APPENZELER, B. 41, 100). — Gelbe Krystalle (aus wäßr. Alkohol). F: 212°. Fast unlöslich in Wasser, Äther, Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Chloroform, Essigester; löslich in verd. Säuren mit orangeroter Farbe. — Wird beim Erwärmen mit Säuren in seine Komponenten gespalten.

**2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd-semicarbazon**  $C_{12}H_{19}ON_3 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd, salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat in wäßrig-alkoholischer Lösung (SACHS, APPENZELER, B. 41, 100). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 215°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Ligroin und Äther.

## 2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_6H_5O$ .

### 1. Aminoderivate des Acetophenons $C_6H_5O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VII, S. 271).

#### Monoaminoderivate des Acetophenons.

#### 2-Amino-acetophenon und seine Derivate.

**2-Amino-acetophenon**, o-Amino-acetophenon  $C_6H_5ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit Zinn und Salzsäure (GEVEKORT, B. 15, 2085; A. 221, 326; CAMPS, Ar. 240, 15, 426). In kleiner Menge auch bei der Reduktion von 2-Nitro-acetophenon mit Zinn und Eisessig (BAMBERGER, ELGER, B. 36, 1620). Entsteht in kleiner Menge durch Behandlung von 2-Nitro-phenylpropionsäure (Bd. IX, S. 636) mit Ammoniumsulfid oder mit Zink und alkoh. Salzsäure und Destillation des Reaktionsprodukts mit Wasser (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2153), in größerer Menge beim Kochen von reiner 2-Amino-phenylpropionsäure (Syst. No. 1907) mit Wasser (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2153). Bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. 2-Amino-phenylacetylen (Bd. XII, S. 1210) in ein Gemisch aus 4 Tln. Wasser und 12 Tln. konz. Schwefelsäure; man läßt  $\frac{1}{2}$  Stde. stehen, gießt dann auf Eis, neutralisiert mit Soda, destilliert im Dampfstrom, sättigt das Destillat mit Kochsalz und schüttelt mit Äther aus (BAEYER, BLOEM, B. 17, 964; vgl. KIPPENBERG, B. 30, 1130). Neben 4-Amino-acetophenon durch Erhitzen von Acetanilid (Bd. XII, S. 237) mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und Kochen des Reaktionsprodukts mit verdünnter Salzsäure; man trennt 2- und 4-Amino-acetophenon durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem nur 2-Amino-acetophenon flüchtig ist (KÖHLER, D. R. P. 56971; Frdl. 3, 21). Aus Methylanthranil (Syst. No. 4195) mit siedender Natronlauge (BAMBERGER, B. 42, 1668). — Gelbliches Öl. Riecht basisch und zugleich süßlich, in verd. Zustand jasminartig (C., B. 32, 3232).  $Kp_{760}$ : 250—252°;  $Kp_{17}$ : 135° (C., B. 32, 3232). Absorptionsspektrum der alkoholischen Lösung im Ultraviolett: BALY, MARSDEN, Soc. 93, 2112. — Liefert bei der Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung neben geringen Mengen einer bei 114—115° schmelzenden farblosen Substanz Methylanthranil (Syst. No. 4195) (BAMBERGER, ELGER, B. 36, 3649). Wird von Natriumamalgam in wäßrig-alkoholischer Lösung zu  $\beta,\gamma$ -Dioxy- $\beta,\gamma$ -bis-[2-amino-phenyl]-butan (Bd. XIII, S. 816) reduziert (Kr.). Beim Kochen von 2-Amino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge bildet sich 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C., B. 32, 3231; Ar. 237, 670). Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Zinkchlorid auf 230° entstehen kleine Mengen von 4-Methyl-2-[4-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (BESTHORN, O. FISCHER, B. 16, 73; vgl. O. FISCHER, B. 19, 1038). Versetzt man salzsaures 2-Amino-acetophenon mit Natriumnitrit und dann mit Natriumsulfit, so entsteht das Natriumsalz der 3-Methyl-indazol-sulfonsäure-(2)

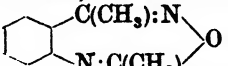
$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(CH_3) \\ \diagdown N \end{matrix} N \cdot SO_3H$  (Syst. No. 3474) (E. FISCHER, TAFEL, A. 227, 305, 316). — Kocht

man 2-Amino-acetophenon mit wasserfreier Ameisensäure, so entsteht bei kurzer Einw. (5—10 Minuten) im wesentlichen 2-Formamino-acetophenon (S. 42) (C., B. 34, 2708), bei längerer Einw. (5—6 Stdn.) dagegen 4-Methyl-2-[2-formamino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (BISCHLER, BURKART, B. 26, 1352; C., B. 34, 2708). Beim Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Cyanessigsäureäthylester (Bd. II, S. 585) entsteht 2-Oxy-4-methyl-3-cyan-chinolin (Syst. No. 3341) (GUARESCHI, B. 26 Ref., 944; C., Ar. 240, 144). Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspan, in die wäßr. Lösung von salzsaurem 2-Amino-acetophenon getaucht, färbt sich beim Trocknen intensiv orangerot (BAE., BL., B. 15, 2154).

Verbindung von 2-Amino-acetophenon mit Oxalsäurediäthylester  $C_{22}H_{28}O_6N_2 = 2C_6H_5ON + C_8H_{10}O_4$ . B. Durch Mischen der Komponenten bei gewöhnlicher Temperatur (C., B. 34, 2710). — Schwach gelb gefärbte Nadeln (aus Ligroin). F: 42°. Wird durch Säuren zerlegt.

Salze des 2-Amino-acetophenons.  $C_6H_5ON + HCl$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Alkohol; zersetzt sich bei 168° unter Gasentwicklung (BAE., BL., B. 15, 2154). —  $C_6H_5ON + H_2SO_4$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (GEVEKOHT, B. 15, 2086; A. 221, 326). —  $C_6H_5ON + HCl + SnCl_4$ . Nadeln (GE.). —  $2C_6H_5ON + 2HCl + PtCl_4$ . Schwer löslich in Wasser (BAE., BL., B. 15, 2154).

**2-Amino-acetophenon-oxim**  $C_8H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon, 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin und 8—9 Mol.-Gew. Kali in Alkohol auf dem Wasserbad (AUWERS, v. MEYENBURG, B. 24, 2373). Aus 3.7-Dimethyl-

4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin]<sup>1)</sup>  (Syst. No. 4492) und verd. Natron-

lauge (AU., v. M., B. 24, 2380; AU., B. 29, 1262). — Nadelchen (aus Wasser). F: 109°; sublimiert in Nadelchen; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin; beim Stehen mit einem mit Chlorwasserstoff gesättigten Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid entsteht 3.7-Dimethyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] (Syst. No. 4492) (AU., v. M., B. 24, 2374).

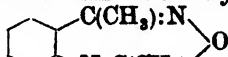
**2-Äthylamino-acetophenon**  $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt 1 Tl. 2-Amino-acetophenon mit 2 Tln. Äthylbromid im zugeschmolzenen Rohr 20 Stdn. im Wasserbad, destilliert dann das überschüssige Äthylbromid ab, löst den Rückstand in Wasser und destilliert die filtrierte Lösung nach Zusatz von Soda im Dampfstrom; dann schüttelt man das Destillat mit Äther aus, verdunstet die äther. Lösung, löst den Rückstand in verd. Schwefelsäure, fällt mit Natriumnitrit und behandelt das entstandene — nicht näher beschriebene — Nitrosoderivat mit Zinnchlorür (BAEYER, B. 17, 971). Aus 2-Amino-acetophenon und Äthyljodid (E. FISCHER, TAFEL, A. 227, 333). — Gelbliches Öl. — Bei der Reduktion des Nitrosoderivats mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht 3-Methyl-1-äthyl-indazol (Syst. No. 3474) (E. F., T.). —  $2C_{10}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol) (B.).

**2-[2.4.6-Trinitro-anilino]-acetophenon, 2-Pikrylamino-acetophenon**  $C_{14}H_9O_7N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-acetophenon und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (WEDEKIND, B. 33, 432). — Braungelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 232°.

**2-Benzylamino-acetophenon**  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt 2 Tle. 2-Amino-acetophenon mit 1 Tl. Benzylchlorid 3 Stdn. auf dem Wasserbade, löst das Produkt in konz. Salzsäure, fällt die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag erst aus Alkohol und dann aus Äther + Ligroin um (BAEYER, B. 17, 971). — Gelbliche Prismen. F: 79—81°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol.

**2-Formamino-acetophenon**  $C_8H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch kurzes Erhitzen von 2-Amino-acetophenon mit Ameisensäure (CAMPS, B. 32, 3232; 34, 2708; H. 33, 402). — Nadeln. F: 79°. Liefert beim Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Natronlauge 4-Oxy-chinolin (Syst. No. 3114) neben etwas 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400).

**2-Acetamino-acetophenon**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-acetophenon und Essigsäureanhydrid (GEVEKOHT, B. 15, 2086; BAEYER, BLOEM, B. 15, 2154). — Nadeln (aus Ligroin). F: 76—77° (G.), 76° (BAE., BL.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Schwefelkohlenstoff (BAE., BL.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 130—150° 2.4-Dimethyl-chinazolin (Syst. No. 3482) (BISCHLER, BURKART, B. 26, 1350). 2-Acetamino-acetophenon, gelöst in verd. Alkohol, gibt mit salzsaurem Hydroxylamin und Kali 3.7-Dimethyl-

4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin]<sup>1)</sup>  (Syst. No. 4492) (BISCHLER, B. 26,

1902). Beim Erhitzen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Natronlauge entsteht 2-Oxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) als Hauptprodukt, daneben 4-Oxy-2-methyl-

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. BISCHLER, B. 26, 1901; ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, B. 57, 1717 und von v. AUWERS, B. 57, 1723.

chinolin, 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400), 4-Methyl-2-[2-acetamino-phenyl]-chinolin und etwas 2-Amino-acetophenon (CAMPS, *B.* 32, 3228).

**2-Chloracetamino-acetophenon**  $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid (Bd. II, S. 199) in Benzol (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1396) oder absol. Äther (CAMPS, *Ar.* 240, 145). — Nadeln (aus Alkohol). *F:* 81° (Br., H.; C.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (Br., H.). — Wird durch siedende verdünnte alkoholische Natronlauge in 2,3-Dioxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3137) übergeführt (C.).

**2-Trichloracetamino-acetophenon**  $C_{10}H_8O_2NCl_3 = CCl_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Trichloracetylchlorid (Bd. II, S. 210) (Br., H., *B.* 26, 1397). — Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin.

**2-Acetamino-acetophenon-oxim**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Durch 4—5stdg. Erhitzen von 2 g 2-Acetamino-acetophenon mit 3 g salzsaurem Hydroxylamin und 2 g Kaliumhydroxyd in verd. Alkohol auf dem Wasserbad (AUWERS, MEYENBURG, *B.* 24, 2378). — Nadeln (aus Wasser), Tafeln (aus Äther). *F:* 149—150°.

**2-Acetamino-acetophenon-oximacetat**  $C_{12}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Tl. 2-Amino-acetophenon-oxim und 2 Tln. Essigsäureanhydrid (Av., M., *B.* 24, 2374). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F:* 127°.

**2-Propionylamino-acetophenon**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Propionsäureanhydrid (Bd. II, S. 242) (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1386). — Tafeln (aus Äther). *F:* 68° (Br., H.), 69° (CAMPS, *Ar.* 237, 675). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Ligroin und Benzol (Br., H.). — Liefert beim Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 150° 4-Methyl-2-äthyl-chinazolin (Syst. No. 3483) (Br., H.). Durch Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge werden 2-Oxy-3,4-dimethyl-chinolin (Syst. No. 3114) und 4-Oxy-2-äthyl-chinolin (Syst. No. 3114) gebildet, daneben in geringer Menge 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) und 4-Methyl-2-[2-propionylamino-phenyl]-chinolin (CAMPS, *Ar.* 237, 675).

**2-Butyrylamino-acetophenon**  $C_{12}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Amino-acetophenon und Buttersäureanhydrid (Bd. II, S. 274) auf dem Wasserbad (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1388). — Prismen (aus Ligroin). *F:* 52°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 150° 4-Methyl-2-propyl-chinazolin (Syst. No. 3484).

**2-Isobutyrylamino-acetophenon**  $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen 2-Amino-acetophenon und Isobuttersäureanhydrid (Bd. II, S. 292) und einmaliges Erhitzen der Flüssigkeit zum Sieden (CAMPS, *Ar.* 239, 593; vgl. BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1389). — Prismen (aus Äther). *F:* 50° (Br., H.). Leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin (C.). — Gibt mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 150° 4-Methyl-2-isopropyl-chinazolin (Syst. No. 3484) (Br., H., *B.* 26, 1390). Liefert durch mehrstündiges Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge als Hauptprodukt 4-Oxy-2-isopropyl-chinolin (Syst. No. 3114), daneben in geringer Menge die bei 143—144° schmelzende Verbindung  $C_{15}H_{13}ON$  (s. u.) und 4-Methyl-2-[2-isobutyrylamino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C.).

Verbindung  $C_{15}H_{13}ON$ . *B.* Durch mehrstündiges Kochen von 2-Isobutyrylamino-acetophenon mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge als Nebenprodukt der Reaktion, neben 4-Oxy-2-isopropyl-chinolin und 4-Methyl-2-[2-isobutyrylamino-phenyl]-chinolin (CAMPS, *Ar.* 239, 593). — Nadeln (aus heißem Alkohol). *F:* 143—144°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Wird von heißer verdünnter Salzsäure und heißer Natronlauge nur schwer aufgenommen. Wird durch Eisenchlorid in alkoh. Lösung nicht gefärbt.

**2-Benzamino-acetophenon**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid in Gegenwart von Äther (CAMPS, *Ar.* 239, 597). Durch Zusammenschmelzen von 1 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid (C.; vgl. BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1391). — Nadeln (aus Äther). *F:* 98°; sehr wenig löslich in Ligroin, kaltem Alkohol und Äther (Br., H.). — Liefert durch mehrstündiges Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge in einer Ausbeute von 50% 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) und als Nebenprodukt 4-Methyl-2-[2-benzamino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C.).

**2-Phenacetamino-acetophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Phenacetylchlorid (Bd. IX, S. 436) in Benzol (BISCHLER, HOWELL, *B.* 26, 1392) oder in Äther (CAMPS, *Ar.* 239, 602). — Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). *F:* 79° (Br., H.), 79—80° (C.). Schwer löslich in kochendem Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (Br., H.). — Liefert bei 1stdg. Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Oxy-4-methyl-3-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (C.).

**2-Cinnamoylamino-acetophenon**  $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. 2-Amino-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) in Benzol (BISCHLER, HOWELL, B. 26, 1394). — Tafeln (aus Benzol). F: 91°. Schwer löslich in Ligroin und kaltem Alkohol.

**2-Äthoxalylamino-acetophenon, [2-Acetyl-phenyl]-oxamidsäure-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen gleicher Teile von Oxalsäurediäthylester und 2-Amino-acetophenon auf 150—160° (CAMPS, H. 33, 404; B. 34, 2711). — Nadeln. F: 128°. — Beim Kochen der wäßrig-alkoholischen Lösung mit Natronlauge entsteht 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3340).

**N-[2-Acetyl-phenyl]-malonamidsäure-äthylester**  $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 11 g 2-Amino-acetophenon und 6,5 g Malonsäurediäthylester auf 170—175° (Badtemperatur), neben N.N'-Bis-[2-acetyl-phenyl]-malonamid (s. u.) und wenig 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-acetyl-anilid] (Syst. No. 3341); nur N-[2-Acetyl-phenyl]-malonamidsäure-äthylester löst sich in Äther, den ätherunlöslichen Rückstand behandelt man mit Benzol, das nur N.N'-Bis-[2-acetyl-phenyl]-malonamid löst (C., Ar. 240, 141). — Prismen (aus warmem Ligroin). F: 55°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Äther, schwerer in Ligroin. Bei der Einw. von Natrium wird ein Wasserstoffatom durch Metall ersetzt.

**N.N'-Malonyl-bis-[2-amino-acetophenon], N.N'-Bis-[2-acetyl-phenyl]-malonamid**  $C_{19}H_{18}O_4N_2 = CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. S. im vorangehenden Artikel. — Prismen (aus heißem Benzol). F: 159—160°; geht beim Schmelzen oder mit siedender alkoholischer Natronlauge in 2-Oxy-4-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-acetyl-anilid] (Syst. No. 3341) über (C., Ar. 240, 143).

**2-Carbäthoxyamino-acetophenon, [2-Acetyl-phenyl]-urethan**  $C_{11}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Zusammenbringen von 2,7 g 2-Amino-acetophenon und 1,2 g Chlorameisensäureäthylester, gelöst in je 40 ccm Äther (C., Ar. 239, 604). — Nadeln (aus Alkohol). F: 91°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. — Liefert bei mehrstündigem Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2,4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137).

**2-Acetyl-anilinoessigsäure, N-[2-Acetyl-phenyl]-glycin**  $C_{10}H_{11}O_3N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus dem Äthylester (s. u.) durch Kochen mit Natronlauge (C., B. 32, 3234). — F: 225°.

**Äthylester**  $C_{12}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-acetophenon und Bromessigester bei 150—160°, neben 4-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400) (C., B. 32, 3234). — Gibt beim Erhitzen mit Natronkalk Skatol (Syst. No. 3070), beim Kochen mit Natriumdraht in Toluol Skatol und 3-Methyl-indol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3254).

**2-Benzoylacetyl-amino-acetophenon**  $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Keto-Form) bzw.  $C_6H_5 \cdot C(OH):CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Enol-Formen).

**Enol-Form I.** B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung von Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) auf 2-Amino-acetophenon bei 140—145° (C., Ar. 240, 137). — Luftbeständige Nadeln (aus warmem Ligroin). F: 74—75°. In heißem Benzol gelöst, kristallisiert die Verbindung beim Erkalten in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° mit 1 Mol.-Gew. Krystallbenzol, welche beim Verwittern an der Luft in die Enol-Form II übergehen. Mit Eisenchlorid in warmem Alkohol erfolgt violette Färbung. Geht in siedender, alkoholischer Lösung in die Ketoform über. Konz. Schwefelsäure oder siedende alkoholische Natronlauge wandelt in 2-Oxy-4-methyl-3-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3239) um.

**Enol-Form II.** B. Aus der Enol-Form I beim längeren Stehen mit Alkohol oder beim raschen Lösen in wenig heißem Alkohol oder beim Verwittern der Krystallbenzol enthaltenden Enol-Form I (F: 65°) an der Luft (C., Ar. 240, 138). — Rötliche Prismen. In warmem Äther weniger löslich als die Enolform I. F: 104°. Verhält sich gegen Eisenchlorid, konz. Schwefelsäure und alkoh. Natronlauge wie die Enol-Form I. Geht durch Lösen in heißem Benzol in die Enolform I über. Mit heißem Alkohol entsteht die Keto-Form.

**Keto-Form.** B. Beim Kochen der Enol-Form I in alkoh. Lösung (C., Ar. 240, 138). — Sechseckige Täfelchen. F: 176°. Geht beim Schmelzen oder bei Einw. von konz. Schwefelsäure oder siedender alkoholischer Natronlauge in 2-Oxy-4-methyl-3-benzoyl-chinolin über.

**2-Benzylnitrosamino-acetophenon**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man versetzt eine Lösung von 2-Benzylamino-acetophenon (S. 42) in verdünnter Schwefelsäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und kristallisiert das erhaltene Produkt

aus Äther + Ligroin um (BAEYER, *B.* 17, 972). — Nadeln. F: 54—55°. Liefert beim Erwärmen mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure indigoähnliche Produkte.

**5-Brom-2-acetamino-acetophenon**  $C_{10}H_9O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man versetzt eine eisessigsaure Lösung von 2-Acetamino-acetophenon mit 1 Mol.-Gew. Brom, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag nach dem Waschen mit schwefliger Säure aus Alkohol um (BAEYER, BLOEM, *B.* 17, 965). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

**$\omega,\omega$ -Dichlor-5-brom-2-amino-acetophenon**  $C_9H_6ONCl_2Br = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CHCl_2$ . *B.* Beim Kochen von 5. $\omega,\omega$ -Tribrom-2-acetamino-acetophenon (s. u.) mit konz. Salzsäure (BA., BL., *B.* 17, 967). — Hellorangefarbene Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei 110—120°. Sublimiert größtenteils unzersetzt. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln. Schwache Base; die Salze werden durch Wasser zerlegt.

**5. $\omega,\omega$ -Tribrom-2-amino-acetophenon**  $C_9H_6ONBr_3 = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CHBr_2$ . *B.* Beim Kochen von 5 g 5. $\omega,\omega$ -Tribrom-2-acetamino-acetophenon mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure (Kp: 125°); man fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (BA., BL., *B.* 17, 967). — Orangefarbene Nadeln. Schmilzt bei 140—145° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und ähnlichen Lösungsmitteln. — Kocht man 5. $\omega,\omega$ -Tribrom-2-amino-acetophenon mit verdünnter Natronlauge und schüttelt die erhaltene Lösung mit Luft, so scheidet sich beim Erkalten 5.5'-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599) aus und nach dem Ansäuern der Flüssigkeit läßt sich durch Äther 5-Brom-isatin (Syst. No. 3206) ausziehen.

**5. $\omega,\omega$ -Tribrom-2-acetamino-acetophenon**  $C_{10}H_6O_2NBr_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot CHBr_2$ . *B.* Man läßt trockne Bromdämpfe 5 Tage auf trocknes, mit etwas Jod versetztes 2-Acetamino-acetophenon einwirken, wäscht das Produkt mit schwefliger Säure, löst es in Chloroform und fällt mit Alkohol (BA., BL., *B.* 17, 966). — Gelbliche Körner. Schmilzt gegen 185° unter Zersetzung. — Liefert mit Kaliumpermanganat 5-Brom-isatin. Verhält sich gegen Natronlauge wie 5. $\omega,\omega$ -Tribrom-2-amino-acetophenon.

### 3-Amino-acetophenon und seine Derivate.

**3-Amino-acetophenon, m-Amino-acetophenon**  $C_8H_7ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BUCHKA, *B.* 10, 1714; ENGLER, *B.* 11, 932; CAMPS, *Ar.* 240, 13) oder mit Zink und Salzsäure in Alkohol (HUNNIUS, *B.* 10, 2009) oder mit Eisen und Essigsäure (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* 34, 3522) oder mit alkoh. Ammoniumsulfid (R., BR., v. Z.) oder endlich bei elektrolytischer Reduktion in wäßrig-alkoholischer Schwefelsäure in Gegenwart von Kupfersulfat an Kupferkathoden oder in ammoniakalischer Lösung an Nickelkathoden (ELBS, WOGGINZ, *Z. El. Ch.* 9, 430). — Blättchen (aus Wasser + Alkohol). F: 99,5° (R., BR., v. Z.), 96,5° (C.). Kp: 289° bis 290° (C.). Schwerer flüchtig mit Dampf als 2-Amino-acetophenon (C.). Schwache Base (EN.). —  $C_8H_7ON + HCl$ . Krystalle. Zersetzt sich mit viel Wasser teilweise unter Abscheidung der freien Base (EN.).

**3-Dimethylamino-acetophenon**  $C_{10}H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 14 g 3-Amino-acetophenon mit 36 g Methyljodid und 35 g Soda in 350 ccm Wasser (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* 34, 3524). — Strahlig-krystallinische Masse. F: 42—43°. Kp<sub>13</sub>: 148°. —  $C_{10}H_{13}ON + HCl$ . Nadeln.

**3-Dimethylamino-acetophenon-oxim**  $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Dimethylamino-acetophenon und einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von salzaurem Hydroxylamin (R., BR., v. Z., *B.* 34, 3524). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 78—79°.

**3-Dimethylamino-acetophenon-jodmethylat, Trimethyl-[3-acetyl-phenyl]-ammoniumjodid**  $C_{11}H_{15}ONI = (CH_3)_3NI \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-acetophenon mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr auf 150° (R., BR., v. Z., *B.* 34, 3524). — Tafeln (aus Wasser). F: 200—201°.

**3-Acetamino-acetophenon**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von in Eisessig gelöstem 3-Amino-acetophenon mit Essigsäureanhydrid (R., BR., v. Z., *B.* 34, 3523). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 128—129°.

**3-Acetamino-acetophenon-oxim**  $C_{10}H_{12}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5 g 3-Acetamino-acetophenon und einer durch Soda alkalisch gemachten Lösung von 2,5 g salzsaurem Hydroxylamin (R., BR., v. Z., *B.* 34, 3523). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 192—194°.

**5-Nitro-3-amino-acetophenon**  $C_8H_8O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man reduziert 10 g 3,5-Dinitro-acetophenon (Bd. VII, S. 290) mit 27 g wasserfreiem Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (BEREND, HEYMANN, *J. pr.* [2] 69, 471). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 156—158°.

**6-Nitro-3-dimethylamino-acetophenon**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Eintragen einer Lösung von 6 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser in eine Lösung von 18 g schwefelsaurem 3-Dimethylamino-acetophenon in 26 g Schwefelsäure und 160 ccm Wasser in der Kälte und Zutropfen einer Lösung von 4 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser (RUPE, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, *B.* 34, 3525). — Gelbe Nadeln mit stahlblauem Reflex (aus verd. Alkohol). F: 149—150°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser.

**$\alpha,\alpha$ -Bis-äthylsulfon- $\alpha$ -[3-amino-phenyl]-äthan**  $C_{12}H_{18}O_4NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Bis-äthylsulfon- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]-äthan (Bd. VII, S. 292) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (POSNER, *B.* 35, 2354). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 136—138°. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Leicht löslich in verdünnten Säuren und daraus durch Alkali unverändert fällbar.

**$\alpha,\alpha$ -Bis-phenylsulfon- $\alpha$ -[3-amino-phenyl]-äthan**  $C_{20}H_{18}O_4NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Bis-phenylsulfon- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]-äthan (Bd. VII, S. 292) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (P., *B.* 35, 2354). — Gelbes sandiges Pulver (aus Alkohol). F: 158—160°. Schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Löslich in Säuren.

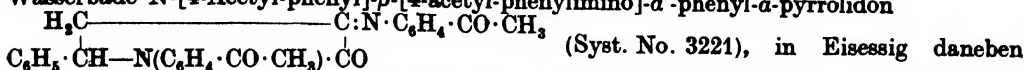
**$\alpha,\alpha$ -Bis-benzylsulfon- $\alpha$ -[3-amino-phenyl]-äthan**  $C_{22}H_{22}O_4NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(SO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus  $\alpha,\alpha$ -Bis-benzylsulfon- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]-äthan (Bd. VII, S. 292) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (P., *B.* 35, 2354). — Gelbes sandiges Pulver (aus Alkohol). F: 180—182°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. Leicht löslich in Säuren.

#### 4-Amino-acetophenon und seine Derivate.

**4-Amino-acetophenon, p-Amino-acetophenon**  $C_8H_8ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandeln von 4-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit Zinn und Salzsäure (DREWSSEN, *A.* 212, 162). Man kocht 4—5 Stdn. 2 Tle. Anilin mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid und 3 Tln. Zinkchlorid und behandelt das Produkt mit siedender konz. Salzsäure (KLINGEL, *B.* 18, 2688). Man kocht 8 Stdn. ein äquimolekulares Gemisch von Acetanilid, Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid, gießt in kochendes Wasser und stumpft den größten Teil der Säure durch Natronlauge ab; der nach dem Erkalten auskristallisierte Niederschlag wird 4 Stdn. mit konz. Salzsäure gekocht, die Lösung mit Natronlauge neutralisiert und durch Wasserdampf das freie Anilin entfernt; man zieht den Rückstand mit Äther aus, verdunstet den ätherischen Auszug und destilliert den Rückstand im Vakuum (ROUSSET, *Bl.* [3] 11, 320). Man behandelt Acetanilid in Schwefelkohlenstoff mit Acetyl bromid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und zersetzt das entstandene 4-Acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* 33, 2641; D. R. P. 105199; C. 1900 I, 240). Man erhitzt Acetanilid mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und kocht das Reaktionsprodukt mit verd. Salzsäure; man trennt das erhaltene Gemisch von 2- und 4-Amino-acetophenon durch Destillation mit Wasserdampf, mit dem nur 2-Amino-acetophenon flüchtig ist (KÖHLER, D. R. P. 56971; *Frdl.* 3, 21). — Krystalle (aus Wasser). F: 106° (D.). Kp: 293° bis 295° (KL.). Leicht löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther, sehr schwer in Benzol und Petroläther (KL.). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, *Soc.* 93, 2111. — Liefert mit Bromwasserstoffsäure im Druckrohr bei 200—210° Anilin (KOENIGS, *J. pr.* [2] 61, 26). Gibt mit 40%iger Formaldehydlösung in Alkohol N.N'-Methylen-bis-[4-amino-acetophenon] (S. 47) (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 396; vgl. auch GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 27, 246). Gibt mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung 4-Benzal-amino-acetophenon (S. 47), mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd in alkoh. Lösung bei Gegenwart von etwas Alkali 4-Benzal-amino- $\omega$ -benzal-acetophenon (S. 116) (SCH., H., *B.* 37, 391). Mit 4 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester und Natriumdraht entsteht N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-benzoylbrenztrauben-



säure-äthylester] (Syst. No. 1917) (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* 36, 2699). 4-Amino-acetophenon gibt mit äquimolekularen Mengen Benzaldehyd und Brenztraubensäure in Alkohol auf dem Wasserbade N-[4-Acetyl-phenyl]-β-[4-acetyl-phenylimino]-α'-phenyl-α-pyrrolidon



2-Phenyl-6-acetyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3366) (BORSCH, *B.* 41, 3892). Gibt mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in heißer wäßriger Lösung 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-[4-acetyl-anil]-(4) bzw. 4-[4-Acetyl-anilino]-naphthochinon-(1,2) (S. 48) (SACHS, BERTHOLD, ZAAR, *C.* 1907 I, 1129). — Physiologische Wirkung: HILDEBRANDT, *A. Pth.* 53, 87. —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{HCl}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KL.). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KL.). — Oxalat  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (KL.). — Salz der d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745)  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + \text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 108°; leicht löslich in Alkohol, Aceton;  $[\alpha]_D^{25} + 12,2^\circ$  (in Chloroform; p = 5) (HILDITCH, *Soc.* 95, 337). —  $2\text{C}_6\text{H}_5\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (KL.).

**4 - Amino - acetophenon - oxim**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{ON}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew. 4-Amino-acetophenon und 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin unter Zusatz von etwas Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (MÜNCHMEYER, *B.* 20, 512). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147—148°.

**Methyl-[4-amino-phenyl]-ketazin, symm. Dimethyl-bis-[4-amino-phenyl]-azimethylen**  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon mit Hydrazinsulfat und Soda (KNÖPFER, *M.* 30, 37). — Gelbe Krystalle. F: 166°. Leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit salzsaurem Phenylhydrazin in siedendem Alkohol 4-Amino-acetophenon-phenylhydrazon (Syst. No. 2064).

**4 - Methylamino - acetophenon**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Methyljodid im Druckrohr bei 100°; man zerlegt das Produkt durch Silberoxyd und destilliert die freie Base (KLINGEL, *B.* 18, 2694; vgl. WEIL, *M.* 29, 906 Anm. 2). — Blättchen (aus Wasser). F: 58—59°; leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser (K.).

**4-Dimethylamino-acetophenon**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Beim Kochen von β(?)-Brom-4-dimethylamino-zimtsäure  $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CBr} \cdot \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (?) (Syst. No. 1906) mit alkoh. Kalilauge (WEIL, *M.* 29, 905). Aus 4-Amino-acetophenon mit Dimethylsulfat oder Methyljodid (W.). — Farblose Nadeln (aus Wasser oder Ligroin). F: 103°. Mit Wasserdampf flüchtig. Zerfließt in Alkohol oder Äther.

**4-[2,4,6-Trinitro-anilino]-acetophenon, 4-Pikrylamino-acetophenon**  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_7\text{N}_5 = (\text{O}_2\text{N})_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (WEDEKIND, *B.* 33, 432). — Hellgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 162—163°.

**N,N'-Methylen-bis-[4-amino-acetophenon]**  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon in Alkohol und 40%iger Formaldehydlösung (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 396). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 188°.

**N,N'-[β,β-Trichlor-äthyliden]-bis-[4-amino-acetophenon]**  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}_2 = \text{CCl}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Chloral in siedendem Toluol (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 942). — Rechtwinkelige Platten (aus verd. Alkohol). F: 162°. Löslich in Alkohol und Benzol.

**4-Benzalamino-acetophenon**  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Benzaldehyd in Alkohol (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 392). — Farblose Nadeln. F: 96°. Leicht löslich in Alkohol.

**4-Salicylalamino-acetophenon**  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Alkohol (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 395). — Orangegelbe Nadeln. F: 116°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

**4-[4-Oxy-benzalamino]-acetophenon**  $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und 4-Oxy-benzaldehyd bei Gegenwart alkoh. Kalilauge (SCH., H., *B.* 37, 395). — Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 209°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von STAUDINGER, *KON.* A. 384, 110.

**4-Anisalamino-acetophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . Über das Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 57, 360; *B.* 40, 1431.

**4-[4-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-acetophenon**  $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . Über das Auftreten verschiedener fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* 40, 1419.

**4-[4-Oxy-3-methoxy-benzalamino]-acetophenon**, **4-Vanillalamino-acetophenon**  $C_{18}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) in Alkohol (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 396). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Löslich in Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Wird durch Alkalien in eine gleichschmelzende rote Form verwandelt.

**2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-acetyl-anil]-(4) bzw. 4-[4-Acetyl-anilino]-naphthochinon-(1.2)**  $C_{18}H_{13}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \cdot OH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & & \text{CO} \\ \diagup & & \diagdown \\ \text{C} & & \text{C} \end{matrix} \begin{matrix} \text{C} \cdot OH \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \end{matrix}$  *B.* Aus 4-Amino-acetophenon und dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in heißer wäßriger Lösung (SAOHS, BERTHOLD, ZAAB, *C.* 1907 I, 1129). — Rosarote Tafeln (aus viel Alkohol). F: 235—240°. Löslich in heißem Alkohol, Eisessig, Aceton, Chloroform und Essigester. Löslich in Alkalien mit gelbroter, in konz. Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe.

**4-Acetamino-acetophenon**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von Anilin mit Essigsäureanhydrid und Zinkchlorid (KLINGEL, *B.* 18, 2691). Durch Einw. von Acetylbromid auf Acetanilid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (KUNCKELL, *B.* 33, 2641; *D. R. P.* 105199; *C.* 1900 I, 240). Beim Erhitzen von Diacetylanilin (Bd. XII, S. 250) mit Zinkchlorid auf 150—160° (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 388) oder beim Einleiten von Chlorwasserstoff in geschmolzenes Diacetylanilin bei 140—150° (CH.). Auf Zusatz einer Lösung von 4-Amino-acetophenon in Essigester zu einem Gemisch von Natriumäthylat und Benzol (BÜLOW, NOTTBOHM, *B.* 36, 394). — Nadeln (aus Wasser). F: 166—167°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser (KL.). — Geht durch Kochen mit Salzsäure in 4-Amino-acetophenon über (KL.; KU.).

**4-Propionylamino-acetophenon**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 136° (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 390).

**4-Benzamino-acetophenon**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . Farblose Platten (aus Alkohol oder Chloroform). F: 205° (CH., *Soc.* 85, 390).

**4-Glycylamino-acetophenon**  $C_{10}H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus (nicht näher beschriebenem) 4-Chloracetamino-acetophenon oder 4-Bromacetamino-acetophenon und Ammoniak (VOSWINKEL, *D. R. P.* 75915; *Frdl.* 3, 921).

**4-[Acetyl-chlor-amino]-acetophenon**  $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Acetamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 389). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 92° (CH., *Soc.* 85, 390). — Lagert sich beim Stehen in Chloroform bei Gegenwart von Eisessig in 3-Chlor-4-acetamino-acetophenon (S. 48) um (CH., *Soc.* 85, 341).

**4-[Propionyl-chlor-amino]-acetophenon**  $C_{11}H_{11}O_2NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Propionylamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* 85, 389, 390). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 42°.

**4-[Benzoyl-chlor-amino]-acetophenon**  $C_{15}H_{11}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Benzamino-acetophenon mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* 85, 389, 390). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 77°.

**4-[Acetyl-brom-amino]-acetophenon**  $C_{10}H_{10}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NBr \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Acetamino-acetophenon mit unterbromiger Säure in Gegenwart von wenig Quecksilberoxyd (CH., *Soc.* 85, 389, 390). — Gelbe Platten (aus Petroläther). F: 83°.

**4-Benzolsulfamino-acetophenon**  $C_{14}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 128° (CH., *Soc.* 85, 390).

**4-p-Toluolsulfamino-acetophenon**  $C_{15}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ . Prismen (aus Alkohol). F: 203° (CH., *Soc.* 85, 391).



4 - [(d - Campher) -  $\beta$  - sulfonyl - amino] - acetophenon  $C_{15}H_{13}O_4NS =$   
 $\begin{array}{c} \text{OC} \\ \diagup \\ \text{H}_2\text{C} \end{array} \cdot \text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Man erhitzt 4-Amino-acetophenon mit Campher- $\beta$ -sulfochlorid (Bd. XI, S. 316) auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* 95, 339). — Krystalle (aus Benzol). F: 157°.  $[\alpha]_D^{25} + 67,2^\circ$  (in Chloroform;  $p = 5$ ).

4-[Benzolsulfonyl-chlor-amino]-acetophenon  $C_{14}H_{11}O_3\text{NClS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 4-Benzolsulfamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 389, 390). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 91°.

4-[p-Toluolsulfonyl-chlor-amino]-acetophenon  $C_{15}H_{14}O_3\text{NClS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 4-p-Toluolsulfamino-acetophenon in Chloroform mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* 85, 389, 391). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 93°.

3-Chlor-4-amino-acetophenon  $C_8H_7\text{ONCl} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 3-Chlor-4-acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (CH., *Soc.* 85, 341). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 92°.

3-Chlor-4-acetamino-acetophenon  $C_{10}H_{10}O_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Bei 14-tägigem Stehen einer Lösung von 4-[Acetyl-chlor-amino]-acetophenon (S. 48) in Chloroform, das 5% Eisessig enthält (CH., *Soc.* 85, 341). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 163°.

3-Chlor-4-propionylamino-acetophenon  $C_{11}H_{12}O_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Farblose Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 115° (CH., *Soc.* 85, 342).

3-Chlor-4-benzamino-acetophenon  $C_{15}H_{13}O_2\text{NCl} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (CH., *Soc.* 85, 342).

3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-acetophenon  $C_{10}H_9O_2\text{NCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus 3-Chlor-4-acetamino-acetophenon in Alkohol mit Kaliumhypochlorit und überschüssigem Kaliumdicarbonat in der Kälte (CH., *Soc.* 85, 341). — Farblose Platten (aus Petroläther). F: 56°.

$\omega$ -Chlor-4-amino-acetophenon  $C_8H_7\text{ONCl} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Durch Verseifung des  $\omega$ -Chlor-4-acetamino-acetophenons mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* 33, 2645; D. R. P. 105199; *C.* 1900 I, 240). — Gelbe Blättchen. F: 147°.

$\omega$ -Chlor-4-acetamino-acetophenon  $C_{10}H_{10}O_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf Acetanilid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (K., *B.* 33, 2644; D. R. P. 105199; *C.* 1900 I, 240). — Nadeln (aus Chloroform-Alkohol). F: 212°. — Gibt mit Kaliumpermanganat 4-Acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905).

2,  $\omega$ -Dichlor-4-amino-acetophenon  $C_8H_6\text{ONCl}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus 2,  $\omega$ -Dichlor-4-acetamino-acetophenon durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* 40, 3396). — Gelblichrote Nadeln (aus Wasser). F: 95–97°. —  $\text{C}_8\text{H}_6\text{ONCl}_2 + \text{HCl}$ . Gelbe bis gelbrote Nadeln. Schmilzt bei 278° unter Zersetzung.

2,  $\omega$ -Dichlor-4-acetamino-acetophenon  $C_{10}H_9O_2\text{NCl}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Durch 3–4 stdg. Erhitzen von 3-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 604) und Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumchlorid (K., R., *B.* 40, 3394). — Krystalle (aus Benzol). F: 146–147°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Benzol und Chloroform; sehr wenig löslich in Ligroin. — Gibt mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure in Gegenwart von Magnesiumsulfat 2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure (Syst. No. 1905). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht 2,  $\omega$ -Dichlor-4-amino-acetophenon.

#### $\omega$ -Amino-acetophenon und seine Derivate.

$\omega$ -Amino-acetophenon, Phenacylamin  $C_8H_9\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht, wenn man 20 g  $\omega$ -Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) mit 200 ccm alkoh. Ammoniak über Nacht in einem verschlossenen Kolben stehen läßt, den Kolbeninhalt in  $\frac{1}{2}$  l Wasser gießt, das sich hierbei ausscheidende harzige Reaktionsprodukt (12 g) mit 80 ccm 20%iger Salzsäure kocht und die von dem unlöslichen Rückstand abfiltrierte Lösung eindampft (GABRIEL, *B.* 41, 1144; vgl. BRAUN, V. MEYER, *B.* 21, 1280). Man erhitzt Äquimolekulare Mengen von  $\omega$ -Brom-acetophenon und Phthalimidkalium (Syst. No. 3207)

in alkoh. Lösung, führt das entstandene N-Phenacyl-phthalimid (Syst. No. 3211) mit alkoh. Kali in N-Phenacyl-phthalimidsäure (S. 55) über und zersetzt diese durch Kochen mit Salzsäure (GOEDBOKEMEYER, B. 21, 2687; GABRIEL, B. 41, 1132). Beim Erwärmen von Isonitrosoacetophenon (Bd. VII, S. 671) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BRAUN, V. MEYER, B. 21, 1271) oder mit Zinkstaub und Essigsäure (ANGELI, G. 23 II, 349). Neben Amino-methyl-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 629) bei der Reduktion von Isonitrosoacetophenon in Alkohol mit Natriumamalgam und verd. Salzsäure (KOLSHORN, B. 37, 2483). Durch Reduktion des  $\omega$ -Nitro-acetophenons (Bd. VII, S. 289) mit Zinnchlorür bei Wasserbadwärme (THIELE, HAECKEL, A. 325, 13). Beim Kochen von 2,5-Diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488) mit 10%iger Salzsäure (GA., B. 41, 1133). — *Darst.* Man trägt eine konzentrierte alkoholische Lösung von 40 g Isonitrosoacetophenon in die Lösung von 130 g Zinnchlorür in 196 ccm rauchender Salzsäure in Gegenwart von wenig Zinn allmählich und unter Kühlung ein (RUPF, B. 28, 254). — Das freie Aminoketon läßt sich nicht isolieren (GA.). Das salzsaure Salz gibt mit der äquivalenten Menge n-Natronlauge oder n-Sodalösung sowie mit Ammoniak bei Ausschluß der Luft 2,5-Diphenyl-pyrazindihydrid, mit überschüssiger 33%iger Kalilauge das Anhydrobisphenacylamin  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot CH \cdot (CH_2 \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$ , bezw.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NH_2) \cdot C(CH_2 \cdot NH_2) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1874) (GA.). Bei der Reduktion von  $\omega$ -Amino-acetophenon in salzsaurer Lösung mit Natriumamalgam entstehen Acetophenon und Ammoniak (GA., ESCHENBACH, B. 30, 1126). Beim Versetzen des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit entsteht Diazo-acetophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CHN_2$  (Syst. No. 3568) (A.). Das salzsaure Salz gibt mit Kaliumcyanat in Wasser 4-Phenyl-imidazol-(2) (Syst. No. 3568) (R.). —  $C_6H_5ON + HCl$ . Nadeln und Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 183–184° (B., V. M.), bei 188,5° (korr.) (GOE.). —  $C_6H_5ON + H_2SO_4$ . Spieße (B., V. M.). — Pikrat  $C_6H_5ON + C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 175° (Zers.), (GOE.), 175–176° (K.). —  $C_6H_5ON + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln (aus alkoholhaltigem Wasser) (B., V. M.). —  $2 C_6H_5ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb 200° (B., V. M.), bei etwa 210° (GOE.); wenig löslich in Alkohol und Äther (B., V. M.); löslich in Wasser und verd. Alkohol (GOE.).

$\omega$ -Amino-acetophenon-oxim  $C_6H_5ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem  $\omega$ -Amino-acetophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge (GABRIEL, ESCHENBACH, B. 30, 1127). — Schwach bräunliche oder rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140°.

$\omega$ -Methylamino-acetophenon, Methylphenacylamin  $C_6H_5ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch 24-stdg. Einw. einer konz. Lösung von  $\omega$ -Brom-acetophenon (Bd. VII, S. 283) in absol. Alkohol auf 33%ige alkoholische Methylaminlösung, neben Methylphenacylamin (S. 53) (RUMFEL, Ar. 237, 237). —  $C_6H_5ON + HBr$ . Tafeln. F: 203°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_6H_5ON + HCl + AuCl_3$ . F: 134°. —  $2 C_6H_5ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Zersetzt sich von 194° ab und schmilzt bei 200°. Ziemlich löslich in Wasser.

$\omega$ -Dimethylamino-acetophenon, Dimethylphenacylamin  $C_{10}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch 24-stdg. Einw. von Dimethylamin auf  $\omega$ -Brom-acetophenon in kalter alkoholischer Lösung neben Dimethyldiphenacylaminmoniumbromid (S. 53) (R., Ar. 237, 235). —  $C_{10}H_{13}ON + HBr$ . Krystalle. F: 184–186°. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, sehr wenig in Äther. —  $C_{10}H_{13}ON + HCl + AuCl_3$ . F: 158°. —  $2 C_{10}H_{13}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Zersetzt sich von 200° an und schmilzt bei 206° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in Wasser.

Trimethylphenacylaminmoniumhydroxyd  $C_{11}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht durch Einw. von Trimethylamin auf  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol (RUMFEL, Ar. 237, 222). — Das Bromid wird durch Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Benzoesäure und Trimethylamin zersetzt (R.). Mit Natriumamalgam entsteht Methylphenyl-carbinol (Bd. VI, S. 475) neben Trimethylamin (R.). Physiologische Wirkung des Bromids: H. MEYER, Ar. 236, 339. — Salze: R. Chlorid  $C_{11}H_{16}ON \cdot Cl$ . Krystalle (aus Alkohol und Äther). F: 202°. Leichter löslich als das Bromid. — Bromid  $C_{11}H_{16}ON \cdot Br$ . Prismen. F: 207°. Ziemlich löslich in Wasser und in Alkohol, sehr wenig in Äther. —  $2 C_{11}H_{16}ON \cdot Cl + CuCl_2$ . Gelbrote Nadeln. F: 200–201°. —  $C_{11}H_{16}ON \cdot Cl + AuCl_3$ . Nadeln. F: 180–181°. In kaltem Wasser ziemlich wenig löslich. —  $C_{11}H_{16}ON \cdot Cl + HgCl_2$ . Nadeln. F: 205°. —  $2 C_{11}H_{16}ON \cdot Cl + PtCl_4$ . F: 235–240°. Sehr wenig löslich in Wasser.

Trimethyl- $[\beta$ -oximino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht durch Erwärmen von Trimethylphenacylaminmoniumbromid mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat auf dem Wasserbad (RUMFEL, Ar. 237, 227). — Durch Reduktion des Chlorids mit Natriumamalgam

in alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht  $\alpha$ -Phenäthylamin und Trimethylamin (R.). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Phosphoroxychlorid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser entsteht das Anilid des Dimethylaminoessigsäure-chlormethylats (Bd. XII, S. 556) (R.; SCHMIDT, *Ar.* 241, 116). Salzsäure, Schwefelsäure oder Benzoylchlorid spalten Hydroxylamin ab (R.). Erhitzen mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid bewirkt keine Veränderung (R.). — Salze: R. Chlorid  $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot Cl + H_2O$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 186°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in Äther. — Bromid  $C_{11}H_{17}ON_2 \cdot Br$ . Farblose Krystalle, die über Schwefelsäure zu einem weißen, krystallinischen Pulver zerfallen. Es sintert bei 100°, schmilzt aber erst bei 157 bezw. 163°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_{11}H_{17}O_2N_2Cl + AuCl_3$ . Blättchen. F: 147—148°. —  $2 C_{11}H_{17}ON_2 \cdot Cl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 199—201°.

**$\omega$ -Anilino-acetophenon, Phenylphenacylamin, Phenacylanilin**  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Vermischen von 10 g  $\omega$ -Brom-acetophenon, gelöst in 40 g Alkohol, mit 10 g Anilin (MÖHLAU, *B.* 14, 172; 15, 2467; BISCHLER, *B.* 25, 2866). — Nadeln oder Säulen (aus Alkohol). F: 93° (M., *B.* 14, 173). Leicht flüchtig mit Wasserdämpfen (M., *B.* 18, 165). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff (M., *B.* 14, 173). — Zersetzt sich beim Liegen über Schwefelsäure, rascher beim Erhitzen oberhalb 100°, in Wasser und 2-Phenyl-indol (Syst. No. 3088) (M., *B.* 18, 165). 2-Phenyl-indol entsteht auch beim Erhitzen von salzsaurem  $\omega$ -Anilino-acetophenon mit Phosphorpentachlorid auf 100° (M., *B.* 18, 165).  $\omega$ -Anilino-acetophenon zersetzt sich beim Kochen mit konz. Säuren oder Alkalien unter Abscheidung von Anilin (M., *B.* 14, 173; 15, 2468). — Salze: M., *B.* 15, 2469. —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Prismen. Wird durch Wasser zerlegt. —  $C_{14}H_{13}ON + HBr$ . Gleiches dem Hydrochlorid.

**$\omega$ -[3-Chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-3-chlor-anilin**  $C_{14}H_{13}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 10 g  $\omega$ -Brom-acetophenon, 14 g 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) und 20 g Alkohol (BISCHLER, *B.* 25, 2867). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, reichlich in Äther und Schwefelkohlenstoff. —  $C_{14}H_{13}ONCl + HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**$\omega$ -[4-Chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-4-chlor-anilin**  $C_{14}H_{13}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-anilin in Alkohol auf dem Wasserbad (KUNCKELL, *B.* 30, 574). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 167°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform.

**$\alpha$ -Nitro-[ $\omega$ -[4-chlor-anilino]-acetophenon],  $\alpha$ -Nitro-[N-phenacyl-4-chlor-anilin]**  $C_{14}H_{11}O_3N_2Cl$ . B. Beim Auflösen von  $\omega$ -[4-Chlor-anilino]-acetophenon in Salpetersäure (D: 1,41) (K., *B.* 30, 574). — Gelbrote Nadeln (aus Alkohol). F: 181°.

**$\omega$ -[3-Brom-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-3-brom-anilin**  $C_{14}H_{13}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. 3-Brom-anilin (Bd. XII, S. 633) (K., *B.* 30, 574). — Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). F: 137°. Leicht löslich in Chloroform, schwerer in Alkohol. —  $C_{14}H_{13}ONBr + HCl$ . Blättchen. F: 163°.

**$\omega$ -[4-Nitro-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-4-nitro-anilin**  $C_{14}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$ . B. Man kocht  $\omega$ -[(4-Nitro-phenyl)-nitrosamino]-acetophenon (S. 55) mit Alkohol und einigen Tropfen konz. Salzsäure (MÖHLAU, *B.* 15, 2475). — Goldgelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 167°. Fast unlöslich in gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Chromsäurelösung Benzoesäure. Zerfällt beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Acetophenon und p-Phenylendiamin.

**$\omega$ -[2,4-Dinitro-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-2,4-dinitro-anilin**  $C_{14}H_{11}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Man versetzt eine eisessigsäure Lösung von  $\omega$ -Anilino-acetophenon allmählich mit dem gleichen Volumen roter rauchender Salpetersäure (M., *B.* 15, 2479). — Goldgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 171—172°. Äußerst schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert bei der Oxydation Benzoesäure. Wird bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder Zinn und Salzsäure in Acetophenon und 1,2,4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) zerlegt.

**$\omega$ -Methylanilino-acetophenon, Methylphenylphenacylamin, Methylphenacylanilin**  $C_{11}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Bildet sich aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Methylanilin bei gelindem Erwärmen (STAEDEL, SIEPERMANN, *B.* 14, 985; CULMANN, *B.* 21, 2595). Entsteht auch aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Dimethylanilin bei nicht gemäßigter Reaktion, neben Trimethylphenylammoniumbromid (ST., SIE., *B.* 18, 842; 14, 984) und etwas Diphenacylanilin (S. 53) (v. BRAUN, *B.* 41, 2144). Aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Jod-acetophenon und 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin auf dem Wasserbade, neben Trimethylphenylammoniumjodid (v. BRAUN, *B.* 41, 2143). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 120° (ST., SIE., *B.* 18, 843). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol; leicht in verdünnten Mineralsäuren

(ST., SIE., B. 13, 843). Wird aus den sauren Lösungen durch Wasser wieder gefällt (ST., SIE., B. 13, 843). Leicht oxydierbar (ST., SIE., B. 13, 843). Die salzsaure Lösung der Base gibt mit 1 Tropfen verd. Salpetersäure eine ganz ähnliche Reaktion wie das  $\omega$ -Äthylanilino-acetophenon (s. u.) (WELLES, B. 16, 27 Anm. 3). Beim Erhitzen mit Zinkchlorid wird 1-Methyl-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) gebildet (STAEDEL, B. 21, 2197; CULMANN, B. 21, 2596). Setzt sich mit Methyljodid um zu  $\omega$ -Jod-acetophenon und Trimethylphenyl-ammoniumjodid; analog verläuft die Reaktion mit Äthyljodid (ST., SIE., B. 14, 984). —  $2 C_{12}H_{15}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag. Löslich in heißem Wasser und daraus in Tafeln krystallisierend (ST., SIE., B. 13, 843).

**Dimethylphenylphenacylammoniumhydroxyd**  $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon und 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin bei höchstens  $30-40^\circ$  (WEDKIND, B. 41, 2803). Das Jodid wird bei der Einw. von Methyljodid auf  $\omega$ -Methylanilino-acetophenon (S. 51) erhalten (STAEDEL, SIEFERMANN, B. 13, 843). Behandelt man die wäßr. Lösung des Bromids (W., B. 41, 2804) oder des Jodids (ST., SIE.) mit Silberoxyd, so entsteht die stark alkalisch reagierende Lösung der freien Base. — Bromid  $C_{18}H_{21}ON \cdot Br$ . Krystalle (aus Alkohol oder Aceton durch Äther in der Kälte). Hygroskopisch (W., B. 35, 775). Beginnt bei  $100-110^\circ$  zu sintern, zersetzt sich unter Gasentwicklung zwischen  $115-125^\circ$ , je nach Schnelligkeit des Erhitzens; löslich in Alkohol, Aceton und lauwarmem Wasser; beim Kochen der Lösung in Wasser tritt Zersetzung ein (W., B. 41, 2804). — Jodid. Krystalle (ST., SIE.). — Chloroplatinat. Gelbliche Prismen (aus mäßig konzentrierter Salzsäure) (W., B. 41, 2804).

**$\omega$ -Äthylanilino-acetophenon, Äthylphenylphenacylamin, Äthylphenacylanilin**  $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) (WELLES, B. 16, 26). — Schwach grünliche Nadeln (aus Alkohol). F:  $94^\circ$  bis  $95^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Leicht löslich in Salzsäure, daraus durch Zusatz von Wasser teilweise wieder fällbar. Die Lösung in Salzsäure wird durch einen Tropfen verd. Salpetersäure mennigrot gefärbt, bei größerer Konzentration entsteht zugleich ein roter Niederschlag (empfindliche, charakteristische Reaktion). — Gibt mit Methyljodid bei  $100^\circ$   $\omega$ -Jod-acetophenon.

**Methyläthylphenylphenacylammoniumhydroxyd**  $C_{17}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_5) \cdot OH$ . B. Das Bromid entsteht aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Methyläthylanilin (WEDKIND, B. 41, 2804). — Salze. Bromid  $C_{17}H_{21}ON \cdot Br$ . Krystalle (aus wenig siedendem Alkohol). Zersetzt sich gegen  $145^\circ$ . — [d-Campher]- $\beta$ -sulfonat  $C_{17}H_{21}ON \cdot S = C_{17}H_{20}ON \cdot O \cdot S \cdot C_{10}H_{15}O$ . B. Aus dem Bromid und dem Silbersalz der [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) (W., B. 41, 2805). Kryställchen. Zersetzt sich bei  $176^\circ$ .

**$\omega$ -o-Toluidino-acetophenon, o-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-o-toluidin**  $C_{15}H_{17}ON = C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Verreiben von 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon mit 2 Mol.-Gew. o-Toluidin im doppelten Volumen Alkohol (BISCHLER, B. 25, 2865). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F:  $89^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, reichlich in Äther und Schwefelkohlenstoff. —  $C_{15}H_{17}ON + HCl$ . Nadeln.

**$\omega$ -p-Toluidino-acetophenon, p-Tolyl-phenacylamin, Phenacyl-p-toluidin**  $C_{15}H_{17}ON = C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Vermischen der kalten gesättigten alkoholischen Lösungen von 2 Mol.-Gew. p-Toluidin und 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Brom-acetophenon, neben wenig Diphenacyl-p-toluidin (S. 54); man trennt durch Behandeln mit einer zur völligen Auflösung unzureichenden Menge Alkohol; in Lösung geht nur Phenacyl-p-toluidin (LELLMANN, DOWNER, B. 23, 167). Aus 10 g  $\omega$ -Brom-acetophenon und 11 g p-Toluidin in 20 g Alkohol (BISCHLER, B. 25, 2866). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $134^\circ$  (L., D.),  $127^\circ$  (B.). Löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Eisessig (L., D.; B.). Löslich in Salzsäure (L., D.; B.). — Gibt mit Salpetersäure der Dichte 1,138  $\omega$ -[2-Nitro-4-methyl-anilino]-acetophenon (s. u.), mit Salpetersäure der Dichte 1,4 ein Dinitro-[ $\omega$ -(4-methyl-anilino)-acetophenon]  $C_{15}H_{15}O_4N_2$  [goldgelbe Nadeln (aus Alkohol); F:  $156^\circ$  (Zers.); schwer löslich in Alkohol, leichter in Chloroform und Benzol] (L., D.). —  $C_{15}H_{17}ON + HCl$ . Nadeln (B.).

**$\omega$ -[2-Nitro-4-methyl-anilino]-acetophenon**  $C_{15}H_{15}O_4N_2 = C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Beim Verreiben von 1 Tl.  $\omega$ -p-Toluidino-acetophenon mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,138); man fällt nach 48 Stunden durch Wasser (LELLMANN, DOWNER, B. 23, 169). Aus 3-Nitro-4-amino-toluid und  $\omega$ -Brom-acetophenon (L., D.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei  $163-165^\circ$ . Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwerer in Alkohol. — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure in 7-Methyl-2-phenyl-chinoxalin (Syst. No. 3488) übergeführt.

**Methyl-äthyl-p-tolyl-phenacyl-ammoniumbromid**  $C_{18}H_{23}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_2H_5)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot Br$ . B. Durch gelindes Erwärmen von Methyl-äthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) mit  $\omega$ -Brom-acetophenon (WEDKIND, B. 35, 776). — Nadeln (aus Alkohol-Äther). F:  $116-117^\circ$ .

**$\omega$ -Benzylamino-acetophenon, Benzylphenacylamin**  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei eintägigem Stehen der alkoh. Lösungen von 100 g  $\omega$ -Brom-acetophenon und 53 g Benzylamin scheidet sich Benzylidiphenacylamin-hydrobromid (S. 54) aus; beim Verdunsten des Filtrates krystallisiert bromwasserstoffsäures  $\omega$ -Benzylamino-acetophenon aus; man reinigt das Salz durch Umkrystallisieren aus möglichst wenig heißem Wasser (MASON, WINDER, Soc. 63, 1360). — Die Base wurde nicht rein erhalten. Sehr unbeständig, geht leicht in 1,4-Dibenzyl-2,5-diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488) über. —  $C_{15}H_{15}ON + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 215°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $C_{15}H_{15}ON + HBr$ . Nadeln. F: 201–203°. Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $C_{15}H_{15}ON + H_2SO_4$ . Nadeln. — Pikrat  $C_{15}H_{15}ON + C_6H_5O_3N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 151–152°. —  $2C_{15}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Kryställchen.

**Methylphenylbenzylphenacylammoniumbromid**  $C_{15}H_{15}ONBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)(C_6H_5)(CH_2 \cdot C_6H_5)Br$ . *B.* Aus Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) und  $\omega$ -Brom-acetophenon (WEDEKIND, B. 41, 2804). — Nadeln (aus Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 149–150°.

**$\omega$ -[asymm.-m-Xylidino]-acetophenon, [2,4-Dimethyl-phenyl]-phenacylamin, Phenacyl-asymm.-m-xylidin**  $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und asymm.-m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) (KUNCKELL, B. 30, 575). — Gelbe Nadeln. F: 98°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. —  $C_{16}H_{17}ON + HCl$ . Weiße Blätter (aus Äther). F: 147°. Wird durch Wasser zerlegt.

**$\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-acetophenon,  $\alpha$ -Naphthyl-phenacylamin**  $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und  $\alpha$ -Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (KUNCKELL, B. 30, 575). — Krystallbüschel. F: 125°. Leicht löslich in Chloroform.

**$\omega$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-acetophenon,  $\beta$ -Naphthyl-phenacylamin**  $C_{18}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und  $\beta$ -Naphthylamin in Alkohol auf dem Wasserbad (K., B. 30, 575). — Gelbe Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Benzol.

**$\omega$ -p-Phenetidino-acetophenon, Phenacyl-p-phenetidin**  $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) (K., B. 30, 576). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**Diphenacylamin**  $C_{16}H_{15}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2NH$ . *B.* Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon durch Einw. von wäsr. Ammoniak unter Luftausschluß, neben anderen Produkten (GABRIEL, B. 41, 1144). Aus salzsäurem  $\omega$ -Amino-acetophenon und  $\omega$ -Brom-acetophenon in verd. Alkohol unter Zusatz von Kalilauge (G.). — Tafeln aus (Alkohol, Benzol oder Essigester). Beginnt bei ca. 60° zu sintern, schmilzt bei 74–75° zu einer trüben Flüssigkeit, die gegen 80° klar wird. Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Essigester. Verharzt beim Erwärmen mit Lösungsmitteln. Die bräunliche Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen schieferblau, indigoblau und schließlich violettblau. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl$ . Blätter. Rötet sich oberhalb 200° und schmilzt bei 235° unter Zersetzung. — Pikrat. Stäbchen. Schmilzt bei 170–171° unter Zersetzung. —  $C_{16}H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln und Schuppen. Schmilzt bei 168–169° unter Zersetzung. —  $2C_{16}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Bräunliche rhombenförmige Blätter oder Nadeln. Schäumt nach vorherigem Sintern bei 187–188° auf.

**Methyldiphenacylamin**  $C_{17}H_{17}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot CH_3$ . *B.* Aus  $\omega$ -Brom-acetophenon und Methylamin in Alkohol, neben  $\omega$ -Methylamino-acetophenon (Methylphenacylamin) (S. 50) (RUMPEL, Ar. 237, 237). —  $C_{17}H_{17}O_2N + HBr$ . Nadeln. F: 229–230°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol. —  $C_{17}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$ . F: 240°. Schwer löslich in Wasser. —  $2C_{17}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Sehr wenig löslich in Wasser.

**Dimethyldiphenacylammoniumhydroxyd**  $C_{18}H_{21}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N(CH_3)_2 \cdot OH$ . *B.* Das Bromid entsteht aus Dimethylamin und  $\omega$ -Brom-acetophenon in Alkohol, neben  $\omega$ -Dimethylamino-acetophenon (Dimethylphenacylamin) (S. 50) (R., Ar. 237, 235). — Bromid  $C_{18}H_{21}O_2N \cdot Br$ . Nadeln. F: 156°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloraurat  $C_{18}H_{21}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . F: 112–114°. — Chloroplatinat  $2C_{18}H_{21}O_2N \cdot Cl + PtCl_4$ . F: 201–202°.

**Phenyldiphenacylamin, Diphenacylanilin**  $C_{22}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_5$ . *B.* Entsteht als Nebenprodukt bei der Einw. von  $\omega$ -Brom-acetophenon auf Dimethylanilin (v. BRAUN, B. 41, 2133, 2144), neben Methylphenacylanilin und Trimethylphenylammoniumbromid (STANDER, SIEBERMANN, B. 13, 841; 14, 984). — F: 225°; unlöslich in Alkohol und Chloroform (v. B.).



**p-Tolyl-diphenacylamin, Diphenacyl-p-toluidin**  $C_{23}H_{21}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. s. im Artikel  $\omega$ -p-Toluidino-acetophenon (S. 52). — Nadeln (aus Xylol). F: 255°; äußerst schwer löslich in Alkohol, Benzol; äußerst schwer löslich in konz. Salzsäure; wird von Natronlauge beim Erwärmen nicht verändert (LELLMANN, DONNER, B. 23, 168).

**Benzylidiphenacylamin**  $C_{25}H_{21}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. s. im Artikel Benzylphenacylamin (S. 53). — Dickes Öl, das, schon beim Verdunsten der äther. Lösung, in eine ölige Verbindung übergeht, die nicht mehr in Salzsäure löslich ist (MASON, WINDER, Soc. 68, 1364). — Beim Versetzen des Hydrobromids mit alkoh. Ammoniak entsteht das Monoimid (s. u.). —  $C_{25}H_{21}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 189–190°. —  $C_{25}H_{21}O_2N + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 196–197°. —  $2 C_{25}H_{21}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Tafeln.

**Monoimid des Benzylidiphenacylamins**  $C_{25}H_{23}ON_2 = C_6H_5 \cdot C( :NH ) \cdot CH_2 \cdot N( CH_2 \cdot C_6H_5 ) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei raschem Eintragen von Benzylidiphenacylamin in 15%iges alkoh. Ammoniak unter Abkühlen (M., W., Soc. 63, 1365). — Tafeln. Wird bei 65° dunkel, sintert bei 70° und ist bei 80° völlig geschmolzen. Zersetzt sich beim Aufbewahren, schneller beim Erhitzen bis auf 150° unter Bildung von 4-Benzyl-2,6-diphenyl-pyrazindihydrid (Syst. No. 3488). —  $2 C_{25}H_{23}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4 + 3 H_2O$ . Dunkelviolett, amorph.

**Trioxim des Triphenacylamins**  $C_{34}H_{29}O_3N_4 = [C_6H_5 \cdot C( :N \cdot OH ) \cdot CH_2]_3N$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor- oder  $\omega$ -Brom-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 282 bzw. 285) und Ammoniak (KORTEN, SCHOLL, B. 34, 1904, 1908). — F: 222° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Eisessig und Nitrobenzol. Leicht löslich in Natronlauge. — Bei der Einw. von Salzsäure entsteht eine farblose Verbindung  $C_{34}H_{29}O_4N_4Cl_2$  (s. u.) und eine gelbe Verbindung  $C_{34}H_{29}O_4N_4Cl$  (s. u.).

**Verbindung**  $C_{34}H_{29}O_4N_4Cl_2$ . B. Beim Erwärmen des Trioxims des Triphenacylamins (s. o.) mit konz. Salzsäure in Alkohol, neben der gelben Verbindung  $C_{34}H_{29}O_4N_4Cl$  (s. u.) (K., SCH., B. 34, 1906). — Weiße Blättchen (aus Eisessig). F: 242°. Bei der Einw. von Alkalien entsteht eine in gelblichen Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 92°.

**Verbindung**  $C_{34}H_{29}O_4N_4Cl$ . B. s. die vorangehende Verbindung  $C_{34}H_{29}O_4N_4Cl_2$ . — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 208° (Zers.); leicht löslich, außer in Äther und Ligroin; bei der Einw. von Alkalien entsteht eine in gelbroten Krystallen vom Schmelzpunkt 191° krystallisierende Verbindung, die in verdünnter alkoh. Lösung gelbrote Fluorescenz zeigt (K., SCH., B. 34, 1906).

**$\omega$ -Acetylanilino-acetophenon, N-Phenacyl-acetanilid**  $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N( C_6H_5 ) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ -Anilino-acetophenon und Acetylchlorid (MÖHLAU, B. 15, 2470). — Prismen (aus Alkohol). F: 126–127°. Destilliert unzersetzt. Unlöslich in Wasser, in Alkohol schwerer löslich als in Äther, Benzol und Eisessig.

**$\omega$ -[N-Acetyl-3-chlor-anilino]-acetophenon, N-Phenacyl-N-acetyl-3-chlor-anilin**  $C_{19}H_{16}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N( C_6H_4Cl ) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus  $\omega$ -[3-Chlor-anilino]-acetophenon (S. 51) und Essigsäureanhydrid (BISCHLER, B. 25, 2868). — Nadeln (aus Benzol). F: 82°. Ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in warmem Benzol.

**$\omega$ -[Acetyl-o-toluidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[acet-o-toluidid]**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N( C_6H_4 \cdot CH_3 ) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch 3-stdg. schwaches Kochen von  $\omega$ -o-Toluidino-acetophenon (S. 52) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (B., B. 25, 2866). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 92°. Leicht löslich in kaltem Alkohol, Eisessig und Benzol.

**$\omega$ -[Acetyl-p-toluidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[acet-p-toluidid]**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N( C_6H_4 \cdot CH_3 ) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von  $\omega$ -p-Toluidino-acetophenon (S. 52) mit Essigsäureanhydrid (B., B. 25, 2867). — Nadeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in kaltem Alkohol und Benzol, schwer in Eisessig.

**$\omega$ -[Acetyl-p-phenetidino]-acetophenon, N-Phenacyl-[acet-p-phenetidid], N-Phenacyl-phenacetin**  $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N( C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5 ) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus der Natriumverbindung des Phenacetins (Bd. XIII, S. 461) und  $\omega$ -Brom-acetophenon (GOLDSCHMIDT, Ch. Z. 25, 628). — F: 87°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. Ungiftig.

**$\omega$ -Benzamino-acetophenon, N-Phenacyl-benzamid**  $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus salzsaurem  $\omega$ -Amino-acetophenon mit Benzoylchlorid und Kalilauge (ROBINSON, Soc. 95, 2169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 123°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade 2,5-Diphenyl-oxazol (Syst. No. 4200).

**$\omega$ -Benzoylanilino-acetophenon, N-Phenacyl-benzanilid**  $C_{21}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N( C_6H_5 ) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Anilino-acetophenon und Benzoylchlorid (MÖHLAU, B. 15, 2471). — Prismen (aus Alkohol). F: 144–145°. Nicht destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**$\omega$ -Phenacetamino-acetophenon, N-Phenacyl-phenacetamid**  $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Amino-acetophenon-stannichlorid in Wasser mit Phenacetylchlorid (Bd. IX, S. 436) und 40%iger Kalilauge unter Kühlung (ROBINSON, Soc. 95, 2170). — Nadeln oder Prismen (aus Äther). F: 104°. — Die wäßrig-methylalkoholische Lösung gibt mit Natriumamalgam unter Einleiten von Kohlendioxyd Phenacetaminomethylphenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 629). Reagiert mit konz. Schwefelsäure unter Bildung von 5-Phenyl-2-benzyl-oxazol (Syst. No. 4200).

**Oxim**  $C_{15}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . Prismen (aus Benzol oder verd. Alkohol). F: 154° (R., Soc. 95, 2170).

**Phenyl-phenacyl-oxamidsäure-äthylester**  $C_{15}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Anilino-acetophenon mit Oxalsäureäthylesterchlorid (Bd. II, S. 541) (MASELLI, G. 35 II, 92). — Prismen (aus Petroläther). F: 90°. — Liefert beim Erhitzen gegen 200° gelbe Prismen, die bei 205° unter Zersetzung schmelzen (Lacton?).

**N-Phenacyl-phthalamidsäure**  $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Auflösen von N-Phenacyl-phthalimid (Syst. No. 3211) in warmem alkoholischem Kali (GOEDECKEMEYER, B. 21, 2686; vgl. GABRIEL, B. 41, 1132). — Nadeln. F: 160°; unlöslich in Wasser, löslich in anderen Lösungsmitteln (Goe.). Liefert beim Kochen mit Salzsäure Phthalsäure und  $\omega$ -Amino-acetophenon-hydrochlorid (Goe.; Ga.). —  $AgC_{16}H_{13}O_4N$  (bei 80–90°) (Goe.).

**Phenyl-phenacyl-urethan**  $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Lösen von  $\omega$ -Anilino-acetophenon in warmem überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) oder beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten in Benzol bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung oder beim Mischen der in wasserfreiem Äther gelösten Komponenten in der Kälte (MASELLI, G. 35 II, 90). — Prismen (aus Petroläther). F: 66°. — Liefert beim Erhitzen bis 180° oder bei längerem Kochen mit überschüssiger alkoholischer Kalilauge 3,5-Diphenyl-oxazol-(2) (Syst. No. 4279).

**N,N'-Diphenyl-N,N'-diphenacyl-äthylendiamin**  $C_{20}H_{23}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2]_2$ . B. Entsteht neben 1,2,4-Triphenyl-pyrazintetrahydrid (Syst. No. 3476) bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 18,7 g  $\omega$ -Brom-acetophenon mit 10 g N,N'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 543) und 7,5 g entwässertem Natriumacetat auf 100°; man wäscht das Produkt mit Wasser, dann mit 9–10 Tln. Alkohol und behandelt es hierauf mit Äther, worin sich 1,2,4-Triphenyl-pyrazintetrahydrid löst (GARZINO, G. 21 II, 500). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol + Benzol). F: 170–172,5°. Unlöslich in Alkohol und Äther, wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, ziemlich in Benzol und Chloroform.

**Benzoessäure-[o-sulfonsäurephenacylamid], N-Phenacyl-[o-sulfamid-benzoessäure]**  $C_{15}H_{13}O_5NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von N-Phenacyl-saccharin  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ SO_2 \end{smallmatrix} \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4277) mit alkoh. Kalilauge (EKENBOTH, KLEIN, B. 29, 332). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°.

**$\omega$ -Phenylnitrosamino-acetophenon, N-Nitroso-N-phenacyl-anilin, Phenyl-phenacylnitrosamin**  $C_{14}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ . B. Man übergießt  $\omega$ -Anilino-acetophenon mit 95%igem Alkohol, leitet nitrose Gase [aus Salpetersäure (D: 1,3) und arseniger Säure] ein, bis alles gelöst ist, und fällt mit Wasser (MÖHLAU, B. 15, 2472). — Gelbliche prismatische Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 73°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig. Zerfällt beim Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure in  $\omega$ -Anilino-acetophenon und Ammoniak, während mit Natriumamalgam (oder Zinkstaub und Essigsäure) Acetophenon, Anilin und Ammoniak entstehen.

**$\omega$ -[(4-Nitro-phenyl)-nitrosamino]-acetophenon, N-Nitroso-N-phenacyl-4-nitro-anilin, [4-Nitro-phenyl]-phenacyl-nitrosamin**  $C_{14}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Man übergießt  $\omega$ -Anilino-acetophenon mit Eisessig, leitet bei 0° nitrose Gase [aus Salpetersäure (D: 1,3) und arseniger Säure] ein, bis unter Grünfärbung des Eisessigs alles gelöst ist, und läßt einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen (MÖHLAU, B. 15, 2474). — Farblose rechteckige Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 135° und 145°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Äther. — Wird von alkoh. Kalilauge und von Salzsäure zersetzt. Beim Kochen mit salzsäurehaltigem Alkohol wird  $\omega$ -[4-Nitro-anilino]-acetophenon (S. 51) gebildet.

**N-Nitroso-diphenacylamin, Diphenacylnitrosamin**  $C_{16}H_{15}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2)_2N \cdot NO$ . B. Man versetzt die 0,5%ige wäßr. Lösung von 1 g Diphenacylamin-hydrochlorid mit 1 g Natriumnitrit, tröpfelt Salzsäure hinzu, solange die Trübung zunimmt, und erhitzt (GABRIEL, B. 41, 1146). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 90°.

**4-Chlor- $\omega$ -anilino-acetophenon**, [4-Chlor-phenacyl]-anilin  $C_{14}H_{11}ONCl = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Chlor- $\omega$ -brom-acetophenon (Bd. VII, S. 285) und 2 Mol.-Gew. Anilin wird  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade erhitzt (COLLET, Bl. [3] 21, 65). — Gelbe Nadeln. F: 187—188°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform.

**4-Brom- $\omega$ -anilino-acetophenon**, [4-Brom-phenacyl]-anilin  $C_{14}H_{11}ONBr = C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4- $\omega$ -Dibrom-acetophenon (Bd. VII, S. 285) und Anilin in Alkohol auf dem Wasserbade (COLLET, Bl. [3] 21, 66). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol und Chloroform). F: 119—120°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Chloroform.

**3-Nitro- $\omega$ -[4-chlor-anilino]-acetophenon**, N-[3-Nitro-phenacyl]-4-chlor-anilin  $C_{14}H_{10}O_2N_2Cl = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Aus  $\omega$ -Brom-3-nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 290) und 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) (KUNCKELL, B. 30, 574). — Gelbe Nadelchen. F: 197°. Leicht löslich in Chloroform.

**3-Nitro- $\omega$ -[asymm.-m-xylydino]-acetophenon**, [3-Nitro-phenacyl]-asymm.-m-xylydin  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ . B. Aus  $\omega$ -Brom-3-nitro-acetophenon und asymm. m-Xylydin (Bd. XII, S. 1111) (K., B. 30, 575). — Ziegelrote Nadelchen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**3-Nitro- $\omega$ -[ $\beta$ -naphthylamino]-acetophenon**,  $\beta$ -Naphthyl-[3-nitro-phenacyl]-amin  $C_{18}H_{14}O_2N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus  $\omega$ -Brom-3-nitro-acetophenon und  $\beta$ -Naphthylamin (K., B. 30, 575). — Goldgelbe Blättchen. F: 179°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

#### Diaminoderivate des Acetophenons.

**2-Amino-5-dimethylamino-acetophenon**  $C_{16}H_{14}ON_2 = (H_2N)(CH_3)_2N \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 6-Nitro-3-dimethylamino-acetophenon (S. 46) mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUPP, BRAUN, v. ZEMBRZUSKI, B. 34, 3525). — Gelbes Öl.  $Kp_{51-53}$ : 220°. Verhärzt an der Luft. —  $C_{16}H_{14}ON_2 + 2HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, schwer in Äther. —  $C_{16}H_{14}ON_2 + 2HCl + SnCl_4$ . Gelbbraune Blätter (aus verdünnter Salzsäure). —  $C_{16}H_{14}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Braune Blättchen.

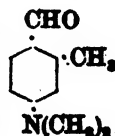
**5-Dimethylamino-2-acetamino-acetophenon**  $C_{17}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH \cdot [(CH_3)_2N]C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-5-dimethylamino-acetophenon und Essigsäureanhydrid (R., B., v. Z., B. 34, 3526). — Nadeln (aus Wasser). F: 146—148°.

**3,5-Diamino-acetophenon**  $C_8H_8ON_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 3,5-Dinitro-acetophenon (Bd. VII, S. 290) mit Zinn und Salzsäure (BEREND, HEYMANN, J. pr. [2] 65, 293; 69, 472). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol), Prismen (aus Äther). F: 133—134°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. Bräunt sich in feuchtem Zustand an der Luft.

**3,5-Bis-acetamino-acetophenon**  $C_{19}H_{18}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man kocht 1 g 3,5-Diamino-acetophenon in 10 g Eisessig mit 25 g Essigsäureanhydrid 4 Stdn. am Rückflußkühler (B., H., J. pr. [2] 69, 473). — Weiße Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 210°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, sehr wenig in Äther, Ligroin, Benzol.

#### 2. Aminoderivat des 2-Methyl-benzaldehyds $C_8H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VII, S. 295).

**4-Dimethylamino-2-methyl-benzaldehyd**, 4-Dimethylamino-o-toluyaldehyd <sup>1)</sup>  $C_{10}H_{12}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt ein Gemisch von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68), Formaldehyd und Dimethyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 857) in saurer Lösung mit Reduktionsmitteln, wobei sich das Kondensationsprodukt von 4-Dimethylamino-2-methyl-benzaldehyd und 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) abscheidet; aus diesem spaltet man durch Kochen mit Ammoniak den 4-Dimethylamino-2-methyl-benzaldehyd ab (GRIEY & Co., D. R. P. 105103; C. 1900 I, 238). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 67°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. Sehr leicht löslich in Salzsäure.

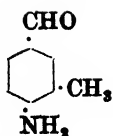


#### 3. Aminoderivate des 3-Methyl-benzaldehyds $C_8H_8O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ (Bd. VII, S. 296).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Toluyaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 295.



**4-Amino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Amino-m-toluylaldehyd**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Erhitzen von 4-Nitro-1,3-dimethylbenzol (Bd. V, S. 378) mit einer Lösung von Schwefel in Natronlauge unter Zusatz von Alkohol (GEIGY & Co., D. R. P. 87255; *Frdl.* 4, 138). Man läßt salzsaures o-Toluidin mit Formaldehydlösung stehen, versetzt das Reaktionsprodukt mit Salzsäure und dem Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), reduziert das Gemisch mit Eisenspänen und zersetzt das entstandene Kondensationsprodukt aus 4-Amino-3-methyl-benzaldehyd mit 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) durch Kochen mit Natronlauge (GEIGY & Co., D. R. P. 105105; *C.* 1900 I, 239). Aus o-Toluidin und Alloxan entsteht die Verbindung  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$  (Syst. No. 3775), die beim Eintragen in 7 Tle. auf 160° erwärmte Schwefelsäure (D: 1,8) 4-Amino-3-methyl-benzaldehyd liefert (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; *Frdl.* 5, 118; *C.* 1900 I, 1114). — Sinteret oberhalb 90° und schmilzt bei 99—101° (B. & Co.). *F.*: 92° (G. & Co.). Geht leicht in eine polymere Form über (B. & Co.). — Durch Diazotieren und Verkochen wird 4-Oxy-3-methyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 98) gebildet (G. & Co.).



**4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Methylamino-m-toluylaldehyd**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ . **B.** Durch Kochen von 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (s. u.) mit Formaldehydlösung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 863). Versetzt man eine Lösung von Methyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 784) in verd. Salzsäure, mit Formaldehydlösung und dann mit einer Lösung von 4-Hydroxylamino-toluolsulfonsäure-(2), erhalten durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) mit Salmiak und Zinkstaub in wäBr. Lösung, so scheidet sich das Kondensationsprodukt aus 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ab, das durch Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge 4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd abspaltet (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* 1899 II, 927). — Farblose Blättchen oder Nadeln. *F.*: 114° (G. & Co.), 115° (U., F.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Wasser und siedendem Ligroin (U., F.). — Läßt sich in Gegenwart von Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. eines aromatischen Amins und 1 Mol.-Gew. eines aromatischen Kohlenwasserstoffs zu Leukoverbindungen von Diaminotriphenylmethanfarbstoffen kondensieren (G. & Co., D. R. P. 169929; *C.* 1906 I, 1722). Kondensation mit 2 Mol.-Gew. Salicylsäure oder o-Kresotinsäure in Gegenwart von Schwefelsäure zu Leukoverbindungen von Triphenylmethanfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 209535; *C.* 1909 I, 1625.

**4-Methylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N,N-Dimethyl-N'-[4-methylamino-3-methyl-benzal]-p-phenylendiamin**  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$ . **B.** Durch Eintragen von salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) in ein erwärmtes Gemisch von Methyl-o-toluidin, rauchender Salzsäure und Formaldehydlösung (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 862). — Gelbgrüne Prismen (aus Alkohol). *F.*: 162°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd, 4-Äthylamino-m-toluylaldehyd**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CHO}$ . **B.** Man gewinnt aus Äthyl-o-toluidin, Formaldehydlösung, 35%iger Salzsäure und salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin das nicht näher beschriebene 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil], macht mit Natronlauge alkalisch und erhitzt das Reaktionsprodukt mit Formaldehydlösung in einem Gemisch von Alkohol und Eisessig (ULLMANN, FREY, *B.* 37, 863). Versetzt man eine Lösung von Äthyl-o-toluidin in verd. Salzsäure, mit Formaldehydlösung und dann mit einer Lösung von 4-Hydroxylamino-toluol-sulfonsäure-(2), erhalten durch Behandlung des Natriumsalzes der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit Salmiak und Zinkstaub in wäBr. Lösung, so scheidet sich das Kondensationsprodukt aus 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ab, das beim Kochen mit Ammoniak oder Natronlauge 4-Äthylamino-3-methyl-benzaldehyd abspaltet (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; *C.* 1899 II, 927). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Benzol-Ligroin). *F.*: 70° (G. & Co.), 69,5° (U., F.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Wasser (U., F.). — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 209535; *C.* 1909 I, 1625.

**N,N'-Bis-[4-äthylamino-3-methyl-benzal]-p-phenylendiamin**  $\text{C}_{20}\text{H}_{25}\text{N}_4 = [\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} : \text{N}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ . **B.** Aus Paraformaldehyd des Handels (vgl. Bd. I, S. 566), Äthyl-o-toluidin und salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in heißer konz. Salzsäure (MÖHLAU, *B.* 31, 2256). — Dunkelgelbe Prismen (aus Dimethylanilin). *F.*: 234—235°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Dimethylanilin. — Hydrochlorid. Rote stahlblauglänzende Nadeln (aus sehr verdünnter Salzsäure).


<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „m-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

**4 - Äthylamino - 3 - methyl - benzaldoxim, 4 - Äthylamino - m - toluyldaldoxim**  $C_{10}H_{11}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH:N \cdot OH$ . Farblose Blättchen. F: 82°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin (ULLMANN, FREY, B. 37, 864).

**6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd, 6-Chlor-4-amino-m-toluylaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_8H_8ONCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl(CH_3) \cdot CHO$ . B. Man behandelt ein Gemisch von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), Formaldehyd und 4-Chlor-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 835) in saurer Lösung mit Reduktionsmitteln, wobei sich das Kondensationsprodukt aus 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd und 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) abscheidet; daraus spaltet man durch Kochen mit Ammoniak 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd ab (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; C. 1900 I, 238). — Gelbe Kryställchen. F: 153°. In Äther und Benzol ziemlich schwer löslich, leichter in Alkohol. Färbt sich mit Salzsäure rot und geht beim Kochen mit verdünnter Salzsäure mit gelber Farbe in Lösung.

**6-Chlor-4-methylamino-3-methyl-benzaldehyd, 6-Chlor-4-methylamino-m-toluylaldehyd**  $C_8H_{10}ONCl = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl(CH_3) \cdot CHO$ . B. Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1), Formaldehyd und 4-Chlor-2-methylamino-toluol (Bd. XII, S. 835) analog dem 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyd (s. den vorangehenden Artikel) (G. & Co., D. R. P. 105103; C. 1900 I, 238). — Gelbliche Krystallnadeln. F: 157° (G. & Co., D. R. P. 105103). In Äther, Alkohol und Benzol in der Hitze ziemlich leicht löslich (G. & Co., D. R. P. 105103). — Die Kondensationsprodukte mit alkylierten aromatischen Aminen geben durch Oxydation blaue Farbstoffe der Triphenylmethanreihe (G. & Co., D. R. P. 106722; C. 1900 I, 703).

**6-Chlor-4-äthylamino-3-methyl-benzaldehyd, 6-Chlor-4-äthylamino-m-toluylaldehyd**  $C_{10}H_{11}ONCl = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl(CH_3) \cdot CHO$ . B. Analog der des 6-Chlor-4-amino-3-methyl-benzaldehyds (s. o.). — Gelbliche Nadelchen (aus verdünntem Alkohol). F: 78° bis 79°; in Alkohol und Äther in der Kälte sehr leicht löslich, weniger in Benzol (G. & Co., D. R. P. 105103; C. 1900 I, 238).

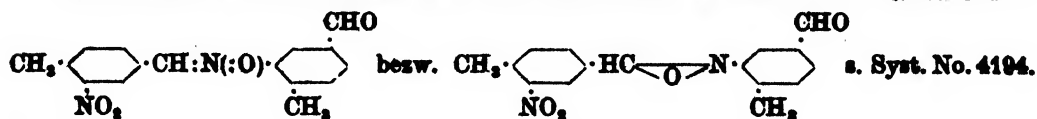
**3 - Aminomethyl - benzaldehyd, 3<sup>1</sup> - Amino - m - toluylaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_8H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben anderen Verbindungen aus 10 g Thionylanilin (Bd. XII, S. 578) und 10 g m-Xylylendiamin (Bd. XIII, S. 186) (gelöst in 300 ccm Äther) (DÜRING, B. 28, 601). — Nicht rein erhalten.   $CH_2 \cdot NH_2$ . Amorphes Pulver. Nicht schmelzbar. Unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Löslich in verd. Säuren. Wird beim Reiben elektrisch.

**4 oder 5-Nitro-3-chloracetaminomethyl-benzaldehyd, 4 oder 5-Nitro-3<sup>1</sup>-chloracetamino-m-toluylaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$ . B. Aus der bei 220° schmelzenden 4 oder 5-Nitro-3-chloracetaminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) bei der Oxydation in wäbr. Sodalösung mit 6%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung in Gegenwart von Benzol (EINHORN, GÖTTLEB, B. 42, 4849). — Blättchen (aus Alkohol + Benzol). F: 198—199°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit Aceton und Alkali intensiv malagarote Färbung.

**2 oder 6-Nitro-3-chloracetaminomethyl-benzaldehyd, 2 oder 6-Nitro-3<sup>1</sup>-chloracetamino-m-toluylaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_9O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CHO$ . B. Aus der bei 198° schmelzenden 2- oder 6-Nitro-3-chloracetaminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) in Sodalösung bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Benzol (EINHORN, GÖTTLEB, B. 42, 4850). — Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. Gibt beim Erwärmen mit Aceton und Alkalilauge intensive Blaufärbung.

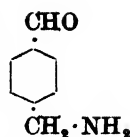
**4. Aminoderivate des 4 - Methyl - benzaldehyds**  $C_8H_9O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 297).

**N-[2-Methyl-5-formyl-phenyl]-3-nitro-4-methyl-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 =$



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

**4-Aminomethyl-benzaldehyd, 4<sup>1</sup>-Amino-p-toluylaldehyd<sup>1)</sup>**  $C_8H_9ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von 10 g Thionylanilin, verdünnt mit Äther, in die Lösung von 10 g p-Xylylendiamin (Bd. XIII, S. 188) in 250 ccm Äther (DÜRING, B. 28, 604). — Flocken. Unlöslich in Wasser.



**2-Nitro-4-chloracetaminomethyl-benzaldehyd, 2-Nitro-4<sup>1</sup>-chloracetaminop-toluylaldehyd<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_8O_4N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CHO$ . B. Aus 2-Nitro-4-chloracetaminomethyl-zimtsäure (Syst. No. 1906) in wäßr. Sodalösung mit 6%iger Kaliumpermanganatlösung unter Kühlung in Gegenwart von Benzol (EINHORN, GÖTTLER, B. 42, 4846). — Rhomboeder (aus Alkohol). F: 171° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äthylalkohol, schwer in Methylalkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform. — Gibt in Aceton mit 20%iger Natronlauge das Dioxopiperazinderivat

$CH_2 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CO \\ CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 3587).

### 3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_{10}O$ .

1. **Aminoderivate des Propiophenons**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 300).

**2-Amino-propiophenon**  $C_9H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des 2-Nitro-propiophenons (Bd. VII, S. 302) mit Zinn in 20%iger Salzsäure bei 60° (COMANDUCCI, PESCIATELLI, G. 36 II, 791). — Weißlich. Löslich in Wasser, Alkohol und Äther, unlöslich in Chloroform. — Hydrochlorid. Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser.

**3-Amino-propiophenon**  $C_9H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des 3-Nitro-propiophenons (Bd. VII, S. 302) mit Zinn und Salzsäure (COMANDUCCI, PESCIATELLI, G. 36 II, 791; vgl. BARRY, B. 6, 1007). — Sirup. Löslich in Wasser und Alkohol (Co., P.). — Hydrochlorid. Zersetzt sich bei 170°; bei etwas höherer Temperatur entsteht eine braunrote Flüssigkeit; sehr leicht löslich in Wasser (Co., P.). —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Krystallinisch (B.).

**4-Amino-propiophenon**  $C_9H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-propiophenons (Bd. VII, S. 303) mit Zinn und Salzsäure (COMANDUCCI, PESCIATELLI, G. 36 II, 791). Das Acetylderivat (s. u.) entsteht aus Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und Propionylchlorid in Schwefelkohlenstoff mittels Aluminiumchlorid; man verseift durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, B. 33, 2643). — Platten (aus Alkohol). F: 140° (K.), 142° (CHATTAWAY, Soc. 85, 391). Löslich in Wasser (K.; Co., P.); schwer löslich in Äther, mäßig in Alkohol und Chloroform (CH.). —  $C_9H_{11}ON + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, gegen 200°; leicht löslich in Wasser (Co., P.). —  $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4$ . Blättchen. F: 225° (K.), ca. 223° (Zers.) (CH.). —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen. Schwärzt sich oberhalb 200° ohne zu schmelzen; schwer löslich in Alkohol und in heißem Wasser (CH.).

**4-Acetamino-propiophenon**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-propiophenon und Essigsäureanhydrid (CHATTAWAY, Soc. 85, 392). Eine weitere Bildung siehe im Artikel 4-Amino-propiophenon. — Prismen (aus Alkohol). F: 175°.

**4-Propionylamino-propiophenon**  $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Dipropionylanilin (Bd. XII, S. 252) durch Erhitzen mit  $ZnCl_2$  (CH., Soc. 85, 391). — Prismen (aus Alkohol). F: 153°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer in Ligroin.

**4-Benzamino-propiophenon**  $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Benzoylieren von 4-Amino-propiophenon (CH., Soc. 85, 393). — Platten (aus Alkohol). F: 190°. Schwer löslich in Alkohol.

**4-Carbäthoxyamino-propiophenon, [4-Propionyl-phenyl]-urethan**  $C_{13}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-propiophenon und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (KUNCKELL, B. 33, 2643). — Nadeln. F: 154°. Löslich in Alkohol und Wasser.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 297.

4-Ureido-propiofenon, [4-Propionyl-phenyl]-harnstoff  $C_{10}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus salzsaurem 4-Amino-propiofenon und Kaliumcyanat (K., B. 33, 2643). — F: 218°.

4-[Acetyl-chlor-amino]-propiofenon  $C_{11}H_{13}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Acetamino-propiofenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CHATTAWAY, Soc. 85, 393). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 75°.

4-[Propionyl-chlor-amino]-propiofenon  $C_{13}H_{15}O_2NCl = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Propionylamino-propiofenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CH., Soc. 85, 393). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 80°.

4-[Benzoyl-chlor-amino]-propiofenon  $C_{16}H_{17}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Benzamino-propiofenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CH., Soc. 85, 394). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 70°.

4-[Acetyl-brom-amino]-propiofenon  $C_{11}H_{13}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NBr \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Acetamino-propiofenon und unterbromiger Säure unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd (CH., Soc. 85, 393). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 115°.

4-[Propionyl-brom-amino]-propiofenon  $C_{13}H_{15}O_2NBr = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NBr \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Propionylamino-propiofenon und unterbromiger Säure unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd (CH., Soc. 85, 393). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 120°.

4-[Benzoyl-brom-amino]-propiofenon  $C_{16}H_{17}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot NBr \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Benzamino-propiofenon und unterbromiger Säure unter Zusatz von etwas Quecksilberoxyd (CH., Soc. 85, 394). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 111°.

4-Benzolsulfamino-propiofenon  $C_{15}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-propiofenon und Benzolsulfochlorid (CH., Soc. 85, 394). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 165°.

4-[Benzolsulfonyl-chlor-amino]-propiofenon  $C_{15}H_{14}O_3NClS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NCl \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Benzolsulfamino-propiofenon und Kaliumhypochlorit in Gegenwart von Kaliumdicarbonat (CH., Soc. 85, 394). — Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 81°.

$\alpha$ -Chlor-4-amino-propiofenon  $C_9H_{10}ONCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen des  $\alpha$ -Brom-4-acetamino-propiofenons mit Salzsäure (KUNCKELL, D. R. P. 105199; C. 1900 I, 240). — F: 98°.

$\alpha$ -Brom-4-amino-propiofenon  $C_9H_{10}ONBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen des  $\alpha$ -Brom-4-acetamino-propiofenons (s. u.) mit Bromwasserstoffsäure (KUNCKELL, D. R. P. 105199; C. 1900 I, 240). — F: 110–111°.

$\alpha$ -Brom-4-acetamino-propiofenon  $C_{11}H_{13}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-propionylbromid, Acetanilid (Bd. XII, S. 237) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, D. R. P. 105199; C. 1900 I, 240). — F: 122°. — Bei der Verseifung mit Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Chlor-4-amino-propiofenon, bei der mit Bromwasserstoffsäure  $\alpha$ -Brom-4-amino-propiofenon (s. o.).

$\alpha$ -Amino-propiofenon  $C_8H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 1-stdg. Kochen von N-[ $\alpha$ -Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure (S. 61) mit konz. Salzsäure (SCHMIDT, B. 22, 3252; GABRIEL, B. 41, 249 Anm. 1; vgl. COLLET, Bl. [3] 17, 76). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Phthalimido-propiofenon (Syst. No. 3211) mit rauchender Salzsäure und Eisessig im geschlossenen Rohr auf 138° (G., B. 41, 248). Bei der Reduktion von  $\alpha$ -Isonitroso-propiofenon (Bd. VII, S. 677) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (BEHR-BREGOWSKI, B. 30, 1521). — Unbeständig (SCH.). — Läßt man bei Luftausschluß auf das salzsaure Salz in Wasser die äquimolekulare Menge n-Kalilauge oder überschüssiges, wäßriges Ammoniak einwirken, so erhält man das 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(2.5) (Syst. No. 3488) (GABRIEL, B. 41, 1148). Läßt man auf eine wäßr. Lösung des salzsauren Salzes Ammoniak bei Luftzutritt einwirken, so erhält man 2.5-Dimethyl-3.6-diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) (SCH.). Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumrhodanid 4-Methyl-5-phenyl-imidazolthion

$CH_3 \cdot C \begin{array}{l} \text{—NH—} \\ \parallel \\ \text{C—NH—} \end{array} CS$  (Syst. No. 3568) (B.-B.; G., B. 41, 1927). —  $C_9H_{11}ON + HCl$ , Nadeln (aus Alkohol + Äther). Rötet sich bei 180° und schmilzt bei ca. 187° (G., B. 41, 1152); F: 183° bis 184° (B.-B.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (SCH.), unlöslich in Äther (B.-B.). — Pikrat  $C_9H_{11}ON + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (SCH.; B.-B.). Schmilzt bei 168–169° (G., B. 41, 1152). —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + SnCl_4$ . Krystalle (aus Wasser durch konz.

Salzsäure). F: 223—225°; bräunt sich an der Luft (B.-B.). —  $2\text{C}_6\text{H}_{11}\text{ON} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangerote Krystalle (SCH.). Bräunt sich gegen 200°, schmilzt gegen 203—204° (G., B. 41, 1152). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (B.-B.).

[ $\alpha$ -Dimethylamino-propio-phenon]-hydroxymethylat, Trimethyl-[ $\alpha$ -benzoyl-äthyl]-ammoniumhydroxyd  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{OH}$ . — Salze. Bromid  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON} \cdot \text{Br} + \text{H}_2\text{O}$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-propio-phenon und Trimethylamin in absolut-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (E. SCHMIDT, *Ar.* 247, 143). Farblose Prismen (aus Wasser). Schmilzt exsiccator-trocken bei 206—208°, nach dem Trocknen im Wassertrockenschrank bei 212—213°. Liefert bei der Reduktion mit 2,5%igem Natrium-amalgam in schwach alkalischer Lösung unter Abspaltung von Trimethylamin eine stickstofffreie Verbindung (weiße Nadeln; F: 150—151°; unlöslich in Wasser). — Chloraurat  $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON} \cdot \text{Cl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Blättchen. F: 156°. — Chloroplatinat  $2\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{ON} \cdot \text{Cl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelbe Nadeln. F: 231°.

$\alpha$ -Anilino-propio-phenon  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Brom-propio-phenon (Bd. VII, S. 302) und 2 Mol.-Gew. Anilin in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] 16, 716; 17, 72). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 98° (C.; vgl. indessen PAMPEL, G. SCHMIDT, B. 19, 2897). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, besonders in warmem; leichter löslich in Äther (C.). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} + \text{HCl}$ . Weißes Pulver. Durch warmes Wasser zersetzlich (C.). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{ON} + \text{HBr}$ . Gelbliches Pulver (C.).

$\alpha$ -Methylanilino-propio-phenon  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-propio-phenon und Methylanilin in Alkohol (COLLET, *Bl.* [3] 17, 73). — Gelbe Krystalle. F: 48°. Unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

$\alpha$ -o-Toluidino-propio-phenon  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . B. Analog den beiden vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] 17, 73). — Farblose Nadeln. F: 89° bis 90°.

$\alpha$ -p-Toluidino-propio-phenon  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ . B. Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] 17, 73). — Gelbe Nadeln. F: 90—91°. —  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{ON} + \text{HCl}$ . Pulver. Wird durch warmes Wasser zersetzt.

$\alpha$ -[asymm.-m-Xylidino]-propio-phenon  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ . B. Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] 17, 74). — Farblose Nadeln. F: 161—161,5°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-propio-phenon  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] 17, 74). — Gelbes Pulver. F: 161—163°. Schwer löslich in siedendem Alkohol, löslich in Äther und warmem Benzol.

$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-propio-phenon  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. Analog den vorhergehenden Verbindungen (C., *Bl.* [3] 17, 74). — Gelbes Krystallpulver. F: 120—121°. Unlöslich in Wasser; bedeutend leichter löslich in warmem Alkohol als das  $\alpha$ -Naphthylderivat.

$\alpha$ -Acetylanilino-propio-phenon  $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus  $\alpha$ -Anilino-propio-phenon und überschüssigem Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (COLLET, *Bl.* [3] 17, 72). — Gelbliche Krystalle. F: 55° (C.; vgl. dagegen PAMPEL, G. SCHMIDT, B. 19, 2897). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol (C.).

$\alpha$ -Benzamino-propio-phenon  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus salzsaurem  $\alpha$ -Amino-propio-phenon (S. 60) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natron-lauge (BEHR-BREGOWSKI, B. 30, 1523). — Rhomboeder (aus verdünntem Alkohol). F: 103°.

$\alpha$ -Benzoylanilino-propio-phenon  $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Anilino-propio-phenon und Benzoylchlorid auf dem Wasserbad (COLLET, *Bl.* [3] 17, 73). — Farblose Krystalle. F: 103—104°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

N-[ $\alpha$ -Benzoyl-äthyl]-phthalamidsäure  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von  $\alpha$ -Phthalamido-propio-phenon (Syst. No. 3211) mit Kalilauge (SCHMIDT, B. 22, 3251; GABRIEL, B. 41, 249 Anm. 1). — Nadeln. F: 140° (SCH.). — Zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von  $\alpha$ -Phthalamido-propio-phenon (SCH.). Beim Kochen mit konz. Salzsäure entsteht  $\alpha$ -Amino-propio-phenon (S. 60) (SCH.; G.). —  $\text{AgC}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Löslich in Wasser und Alkohol (SCH.).

$\alpha$ -Phenylnitrosamino-propio-phenon  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{N}(\text{NO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Man leitet nitrose Gase [aus Salpetersäure (D: 1,30) und  $\text{As}_2\text{O}_3$ ] in eine alkoh. Suspension von  $\alpha$ -Anilino-propio-phenon (COLLET, *Bl.* [3] 17, 73). — Gelbe Krystalle. F: 75°.

4-Chlor- $\alpha$ -anilino-propio-phenon  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONCl} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 4-Chlor- $\alpha$ -brom-propio-phenon (Bd. VII, S. 302) und Anilin in Alkohol (COLLET, *C. r.* 126, 1578). — Gelbe Nadeln. F: 111—111,5°.

**4-Brom- $\alpha$ -anilino-propiofenon**  $C_{15}H_{11}ONBr = C_6H_5Br \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4,4-Dibrom-propiofenon (Bd. VII, S. 302) und Anilin in Alkohol (C., C. r. 126, 1578). — Gelbliche Schuppen. F: 109,5—110°. Löslich in Alkohol.

**$\beta$ -Amino-propiofenon**  $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen des  $\beta$ -Phthalimido-propiofenons (Syst. No. 3211) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° (GABRIEL, *B.* 41, 244). — Öl. — Wird beim Kochen mit Kalilauge unter Bildung von Ammoniak und einem mit Wasserdampf flüchtigen, acetophenonähnlich riechenden Öl zersetzt. —  $C_9H_{11}ON + HCl$ . Prismen (aus Alkohol). F: 128° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Nadeln. F: 155° (Zers.). —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Färbt sich oberhalb 200° dunkler und schmilzt nach vorherigem Sintern bei 215° unter Zersetzung.

**$\beta$ -Anilino-propiofenon**  $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man stellt aus  $\beta$ -Chlor-propionylchlorid (Bd. II, S. 250) und Benzol in Gegenwart von Aluminiumchlorid  $\beta$ -Chlor-propiofenon (Bd. VII, S. 302) dar und behandelt es mit Anilin (COLLET, *Bl.* [3] 17, 80). — Schwach gelbliche Blättchen. F: 111—112°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in warmem.

**Bis- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin**  $C_{18}H_{19}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2NH$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Destillieren des Tris- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin-hydrochlorids (s. u.) mit Wasserdampf (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* 39, 2189). —  $2C_{18}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . F: 155°.

**Tris- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin**  $C_{27}H_{29}O_3N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2)_3N$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus Acetophenon, 33%igem Formaldehyd und Salmiak; man zerlegt das Salz durch Natronlauge (SCHÄFER, TOLLENS, *B.* 39, 2182). — Krystalle mit  $\frac{1}{4} H_2O$  (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in Chloroform, heißem Alkohol. — Gibt mit Phenylhydrazin Vinyl-phenyl-keton-phenylhydrazon. —  $C_{27}H_{29}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 200° bis 201°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Äther. — Liefert bei der Destillation mit Wasserdampf Vinyl-phenyl-keton (Bd. VII, S. 359) und Bis- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-amin-hydrochlorid (s. o.). —  $2C_{27}H_{29}O_3N + H_2SO_4$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 180—181°. —  $C_{27}H_{29}O_3N + HNO_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. F: 142—143°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. —  $2C_{27}H_{29}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelgelber krystallinischer Niederschlag. F: 207°.

**$\beta$ -Ureido-propiofenon,  $[\beta$ -Benzoyl-äthyl]-harnstoff**  $C_{10}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem  $\beta$ -Amino-propiofenon und Kaliumcyanat in Wasser auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* 41, 245). — Nadeln (aus Alkohol). F: 129°. Leicht löslich in heißem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit wäBr. Schwefelsäure unter Wasserabspaltung 2-Oxo-4-phenyl-pyrimidintetrahydrid  $HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \text{NH} \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 3568).

**$\beta$ - $[\omega$ -Phenyl-thioureido]-propiofenon, N-Phenyl-N'- $[\beta$ -benzoyl-äthyl]-thioharnstoff**  $C_{17}H_{19}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-propiofenon und Phenylsenföhl (GABRIEL, *B.* 41, 248). — Sechseckige Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 90°.

**2. Aminoderivate des Phenylacetons**  $C_9H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 303).

**4,6-Dinitro-2-amino- oder 2,6-Dinitro-4-amino-phenylacetone**  $C_9H_7O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. 2,4,6-Trinitro-phenylacetone (Bd. VII, S. 304) in eine Lösung von 3 Mol.-Gew. Zinnchlorür in konzentrierter alkoholischer Salzsäure unter Kühlung (DITTRICH, *B.* 23, 2724). — Goldgelbe Nadeln (aus 1 Tl. Alkohol + 1 Tl. Wasser). F: 214° (Zers.). Äußerst leicht löslich in kaltem Alkohol.

**$[x,x$ -Dinitro- $x$ -anilino-phenyl]-acetone**  $C_{15}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1 Mol.-Gew.  $[\beta$ -Brom-dinitro-phenyl]-acetone (Bd. VII, S. 304) und 2 Mol.-Gew. Anilin auf dem Wasserbade (JACKSON, MOORE, *Am.* 12, 178). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 131°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Äther und in heißem Wasser, löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig, leicht löslich in Chloroform und Aceton. —  $NaC_{15}H_{13}O_5N_3$ . Braunschwarzes amorphes Pulver. Unlöslich in Benzol, kaum löslich in Äther, löslich in Alkohol.

**$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-acetone**  $C_9H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Das salzsaure Salz entsteht, wenn man  $\alpha$ -Isonitroso- $\alpha$ -phenyl-acetone (Bd. VII, S. 677) mit Zinn und Salzsäure unter mäßiger Erwärmung reduziert und die erhaltene Lösung entzinnt (KOLB, *A.* 291, 268; vgl. GABRIEL, *B.* 41, 1151). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Behandeln von salzsaurem 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(2,5) (Syst. No. 3488) mit heißer



Salzsäure unter Luftabschluß (GABRIEL, B. 41, 1150). — Das freie  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-aceton ist nicht bekannt. Das salzsaure Salz gibt bei der Einw. von Alkali oder Ammoniak unter Abschluß der Luft 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-pyrazin-dihydrid-(3,6) (Syst. No. 3488) (G., B. 41, 1153), bei der Einw. von Natronlauge oder Natriumacetat unter Luftzutritt 2,5-Dimethyl-3,6-diphenyl-pyrazin (Syst. No. 3489) (K.); beim Destillieren mit Natronlauge treten auch Ammoniak und Benzaldehyd auf (K.). Das salzsaure Salz liefert mit Kaliumrhodanid

4-Methyl-5-phenyl-imidazolthion  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \text{NH} \\ \text{---} \text{NH} \end{smallmatrix} \text{CS}$  (Syst. No. 3568) (G., B. 41, 1927). —

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ON} + \text{HCl}$ . Prismen. Schmilzt unter Rötung und Zersetzung bei  $208^\circ$  (K.), ca.  $200^\circ$  (G., B. 41, 1150, 1152),  $198\text{--}199^\circ$  (EMDE, Ar. 247, 134, 139). Schwer löslich in Salzsäure (G., B. 41, 1152). — Pikrat. Nadeln. F:  $180\text{--}181^\circ$  (Zers.) (G., B. 41, 1152; E.). —  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ON} + \text{HCl} + \text{SnCl}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. F:  $166\text{--}167^\circ$  (G., B. 41, 1151). —  $2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ON} + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rotbraune Säulen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $192^\circ$  (G., B. 41, 1151),  $194^\circ$  (E.).

3. *Aminoderivate des  $\beta$ -Phenyl-propionaldehyds*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$  (Bd. VII, S. 304).

$\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionaldehyd,  $\alpha$ -Amino-hydrozimtaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ON} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CHO}$ . B. Man reduziert das Hydrochlorid des inakt.  $\alpha$ -Amino-hydrozimtaldehydemethylesters mit Natriumamalgam in ganz schwach salzsaure Lösung, behandelt das Reaktionsprodukt mit absolut-alkoholischer Salzsäure, verseift das gebildete salzsaure  $\alpha$ -Amino-hydrozimtaldehyd-diäthylacetal (s. u.) mit konzentrierter wäßriger Salzsäure und setzt den  $\alpha$ -Amino-hydrozimtaldehyd durch Sodalösung in Freiheit (E. FISCHER, KAMETAKA, A. 365, 10, 12).

Diäthylacetal  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. des Hydrochlorids siehe im vorangehenden Artikel; man zerlegt es durch Behandeln mit konz. Natronlauge (E. FISCHER, KAMETAKA, A. 365, 10). — Farbloses, schwach basisch riechendes Öl.  $\text{Kp}_{11}$ :  $153,5^\circ$ ;  $\text{Kp}_{0,15}$ :  $103\text{--}105^\circ$  (korr.).  $D_{20}^{20}$ : 0,995. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther.  $n_D^{20}$ : 1,49383. — Pikrat  $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N} + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_3$ . Gelbe Prismen oder Platten (aus Benzol oder Wasser). F:  $106\text{--}107^\circ$  (korr.) (nach vorherigem Sintern). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.

4. *Aminoderivat des 2-Äthyl-benzaldehyds*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ .

2-[ $\beta$ -Methylamino-äthyl]-benzaldehyd  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON} = \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CHO}$ .

Vgl. 2-Methyl-3,4-dihydro-isochinoliniumhydroxyd  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH} : \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{OH} \end{smallmatrix}$ , Syst. No. 3070.

5. *Aminoderivate des 2-Acetyl-toluols (2-Methyl-acetophenons)*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Bd. VII, S. 306). Vgl. auch No. 7.

4-Amino-2-chloracetyl-toluol,  $\omega$ -Chlor-5-amino-2-methyl-acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONCl} = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Das Acetylderivat (s. u.) entsteht neben dem des 4-Amino-3-chloracetyl-toluols (s. u.) durch Einw. von  $\text{AlCl}_3$  auf ein Gemisch von Chloracetylchlorid und Acet-p-toluidid in Schwefelkohlenstoff und nachfolgende Zerlegung des Reaktionsproduktes durch Wasser; man trennt die beiden Acetylverbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol; hierbei scheidet sich das im Alkohol schwerer lösliche 4-Acetamino-3-chloracetyl-toluol zuerst aus; aus dem in Alkohol leichter löslichen 4-Acetamino-2-chloracetyl-toluol erhält man durch Kochen mit 40%iger Salzsäure und Übersättigen der erhaltenen Lösung mit Soda das 4-Amino-2-chloracetyl-toluol (KUNCKELL, B. 33, 2647, 2649; D. R. P. 105199; C. 1900 I, 240). — F:  $75^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Äther.

Acetylderivat  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe würfelförmige Krystalle (aus verdünntem Alkohol). F:  $120^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther und Ligroin (K., B. 33, 2649).

6. *Aminoderivate des 3-Acetyl-toluols (3-Methyl-acetophenons)*  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} = \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  (Bd. VII, S. 307).

4-Amino-3-chloracetyl-toluol,  $\omega$ -Chlor-6-amino-3-methyl-acetophenon  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{ONCl} = \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Aus seinem Acetylderivat (s. u.) durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, B. 33, 2649). — F:  $136^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

Acetylderivat  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NCl} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. s. in dem Artikel 4-Amino-2-chloracetyl-toluol. — Weiße Nadeln. F:  $180\text{--}181^\circ$ ; löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Ligroin, Benzol, unlöslich in Wasser (K., B. 33, 2647). — Gibt beim Kochen mit Kalilauge unter Luftzutritt 5,5'-Dimethyl-indigo (Syst. No. 3600).



**6-Amino-3-acetyl-toluol, 4-Amino-3-methyl-acetophenon**  $C_9H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 8–9-stdg. Kochen von 1 Tl. o-Toluidin mit 3–4 Tln. Essigsäureanhydrid und 2 Tln. Zinkchlorid;  $H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$  man zersetzt das Reaktionsprodukt durch 1 stdg. Kochen mit konz. Salzsäure (KLINGEL, *B.* 18, 2696). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 102°. *Kp.*: 280° bis 284°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther, kaum löslich in Benzol und Petroläther. —  $C_9H_{11}ON + HCl$ . Prismen (aus warmem Wasser). —  $2C_9H_{11}ON + H_2SO_4$ . Nadeln (aus warmem Wasser). —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Braune Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Äther, reichlich in Alkohol.

**6-Dimethylamino-3-acetyl-toluol, 4-Dimethylamino-3-methyl-acetophenon**  $C_{11}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt 6-Amino-3-acetyl-toluol mit überschüssigem Methyljodid auf 100°, führt das dabei erhaltene (nicht näher beschriebene) Jodid  $(CH_3)_2NI \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$  mit feuchtem Silberoxyd in die Ammoniumbase über und destilliert diese (KLINGEL, *B.* 18, 2699). — Prismen (aus Äther + Petroläther). *F.*: 95°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und in heißem Wasser, kaum in Petroläther.

**6-Acetamino-3-acetyl-toluol, 4-Acetamino-3-methyl-acetophenon**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Amino-3-acetyl-toluol und Essigsäureanhydrid (KLINGEL, *B.* 18, 2698). — Stengelchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 143–144°. Reichlich löslich in warmem Wasser und in Alkohol, schwerer in Äther.

**7. Aminoderivat des 2- oder des 3-Acetyl-toluols**  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**4-Acetamino-2 oder 3-acetyl-toluol, 5-Acetamino-2-methyl- oder 6-Acetamino-3-methyl-acetophenon**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim anhaltenden Kochen von Acet-p-toluidid mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure (KÖHLER, *D. R. P.* 56971; *Frdl.* 3, 22). — *F.*: 105°.

**8. Aminoderivate des 4-Acetyl-toluols (4-Methyl-acetophenons)**  $C_9H_{10}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (*Bd.* VII, S. 307).

**2-Amino-4-chloracetyl-toluol<sup>1)</sup>,  $\omega$ -Chlor-3-amino-4-methyl-acetophenon<sup>1)</sup>**  $C_9H_{10}ONCl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Chloracetylchlorid und Acet-o-toluidid in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, HECKER, *B.* 33, 2650; K., *D. R. P.* 105199; *C.* 1900 I, 240). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 75° (K., H.). —  $C_9H_{10}ONCl + HCl$ . Zersetzt sich bei ca. 170° (K., H.).

**Acetylderivat**  $C_{11}H_{13}O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 160° (K., H., *B.* 33, 2649).

**6-Nitro-2-acetamino-4-chloracetyl-toluol<sup>1)</sup>,  $\omega$ -Chlor-5-nitro-3-acetamino-4-methyl-acetophenon<sup>1)</sup>**  $C_{11}H_{11}O_4N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Durch Nitrieren von 2-Acetamino-4-chloracetyl-toluol (s. o.) (K., H., *B.* 33, 2650). — Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 205°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**4-Aminoacetyl-toluol,  $\omega$ -Amino-4-methyl-acetophenon, p-Tolacylamin**  $C_9H_{11}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht durch Kochen von 1 Tl. N-p-Tolacyl-phthalamidsäure (s. u.) mit 4 Tln. konz. Salzsäure (RYAN, *B.* 31, 2133). — Die freie Base zersetzt sich sofort unter Rötung. —  $C_9H_{11}ON + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 206° zu einer roten Flüssigkeit. Reduziert FEHLINGsche Lösung sofort. — Pikrat  $C_9H_{11}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 176°. —  $C_9H_{11}ON + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. *F.*: 167°. —  $2C_9H_{11}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Prismen (aus Wasser). *F.*: 206°.

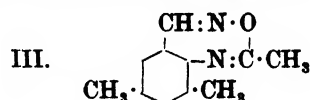
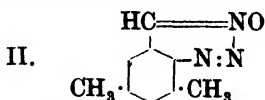
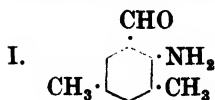
**4-Anilinoacetyl-toluol,  $\omega$ -Anilino-4-methyl-acetophenon, N-p-Tolacyl-anilin**  $C_{15}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Chlormethyl-p-tolyl-eton (*Bd.* VII, S. 309) und Anilin in alkoh. Lösung (COLLET, *Bl.* [3] 17, 508). — Gelbliche Blättchen. *F.*: 118° bis 120°.

**N-p-Tolacyl-phthalamidsäure**  $C_{17}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH$ . *B.* Durch Lösen von N-p-Tolacyl-phthalimid (Syst. No. 3211) in alkoh. Kalilauge (RYAN, *B.* 31, 2133). — *F.*: 165°. — Kupfersalz. Blaue Krystalle. —  $AgC_{17}H_{14}O_4N$ . Weiße Krystalle.

**9. Aminoderivate des 3.5-Dimethyl-benzaldehyds**  $C_9H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CHO$  (*Bd.* VII, S. 312).

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KUNCKELL, *Ber. Deutsch. Pharm. Ges.* 21, 451.

**2-Amino-3,5-dimethyl-benzaldehyd, 2-Amino-mesitylenaldehyd**  $C_9H_{11}ON$ , s. Formel I. B. Aus seinem Oxim (s. u.) durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] 58, 343). Aus 2-Nitro-mesitylenaldehyd (Bd. VII, S. 313) durch Reduzieren mit Ferrosulfat und Ammoniak (B., W., *J. pr.* [2] 58, 361; B., DEMUTH,



B. 34, 1317). Beim Kochen von Dimethylbenzotriazin-N-oxyd (Formel II, Syst. No. 3809) mit verd. Schwefelsäure (B., W., *J. pr.* [2] 58, 351; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, B. 60, [1927], 1741). — Citronengelbe Nadelchen (aus Petroläther). F: 48—49°; sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser; die gelbe wäßrige Lösung wird durch Mineralsäuren infolge von Salzbildung entfärbt (B., W.). — Gegen Säuren sehr viel weniger empfindlich als der 2-Amino-benzaldehyd (S: 21) (B., W.).

**Oxim**  $C_9H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot OH$ . B. Aus 2,14-Dinitro-mesitylen (Bd. V, S. 412) durch Reduktion mit Natriumamalgam in 95%igem Alkohol (B., W., *J. pr.* [2] 58, 339). Aus 2-Amino-mesitylenaldehyd (s. o.) und Hydroxylamin (B., W., *J. pr.* [2] 58, 345; B., DEMUTH, B. 34, 1317). — Nadeln. F: 170—171°; leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol, schwer in kaltem Wasser; leicht in verdünnten Alkalilösungen und Säuren (B., W.). Chlorkalk erzeugt eine minimale, durch Essigsäure sich nicht verändernde Gelbfärbung, FEHLING'sche Lösung beim Kochen eine schmutzig olivgrüne Fällung (B., W.). Die salzsaure Lösung färbt sich mit Formaldehyd tief eigelb; mit 3-Nitro-benzaldehyd liefert sie ein Kondensationsprodukt [schwefelgelbe Nadelchen (aus Alkohol); F: 179—180°] (B., W.). Natriumnitrit liefert bei der Einw. auf die salzsaure Lösung des 2-Amino-mesitylenaldoxims Dimethylbenzotriazin-N-oxyd (Formel II) (B., W.). Wird beim Destillieren mit verdünnter Schwefelsäure in Hydroxylamin und 2-Amino-mesitylenaldehyd gespalten (B., W.). Mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetamino-mesitylensäure-nitril (Syst. No. 1905) (B., W.). Beim Stehen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 2-Amino-mesitylenaldoxim in Essigsäureanhydrid + Eisessig entsteht das Benzoheptoxdiazin-Derivat der Formel III (Syst. No. 4492) (B., W.; vgl. BISCHLER, B. 26, 1901<sup>1)</sup>).

**2-Benzamino-3,5-dimethyl-benzaldehyd-oximbenzoat, 2-Benzamino-mesitylenaldehyd-oximbenzoat**  $C_{23}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CH:N \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Amino-mesitylenaldoxim (s. o.) und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kalilauge (B., W., *J. pr.* [2] 58, 342). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther und aus Alkohol). F: 142—142,5°.

#### 4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{13}O$ .

1. **Aminoderivate des Butyrophenons**  $C_{10}H_{13}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 313).

**4-Amino-butyrophenon**  $C_{10}H_{13}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Das Acetyl-derivat (s. u.) entsteht durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Acetanilid und Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, B. 33, 2643). — Krystalle (aus Wasser). F: 84°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_{10}H_{13}ON + HCl$ . Nadeln. F: 178°. — Sulfat. F: 216°.

**Acetylderivat**  $C_{13}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser). F: 142° (K., B. 33, 2643).

**$\alpha$ -Anilino-butyrophenon**  $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei 12-stdg. Stehen von 20 g  $\alpha$ -Brom-butyrophenon (Bd. VII, S. 314) mit 16 g Anilin und 15 g Alkohol (COLLET, Bl. [3] 15, 1101). — Tafeln (aus Alkohol). F: 85—86°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{16}H_{17}ON + HCl$ . Pulver.

**$\alpha$ -o-Toluidino-butyrophenon**  $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (C., Bl. [3] 15, 1102). — Blättchen. F: 91°.

**$\alpha$ -p-Toluidino-butyrophenon**  $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog denen der beiden vorangehenden Verbindungen (C., Bl. [3] 15, 1102). — Kryställchen. F: 96°.

**$\alpha$ -[asymm. - m - Xylidino] - butyrophenon**  $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . B. Analog denen der vorangehenden Verbindungen (C., Bl. [3] 17, 78). — Krystalle. F: 106—107°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

<sup>1)</sup> Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, B. 57, 1717 und von v. AUWERS, B. 57, 1723.



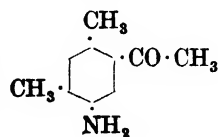
**2 - Acetamino - eso - [α - brom - propionyl] - toluole**  $C_{12}H_{14}O_2NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *B.* Zwei isomere 2-Acetamino-eso-[α-brom-propionyl]-toluole entstehen aus α-Brom-propionylbromid (Bd. II, S. 256) und Acet-o-toluidid unter der Einw. von  $AlCl_3$  in Schwefelkohlenstoff; man trennt sie durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (KUNCKELL, *B.* 33, 2653).

a) Zu Büscheln gruppierte Nadeln. F: 158°. Schwerer löslich in Alkohol.

b) Nadeln. F: 138°. Leichter löslich in Alkohol.

**6. Aminoderivat des 4 - Acetyl - m - xylols (2,4 - Dimethyl - acetophenons)**  $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 324).

**6 - Amino - 4 - acetyl - m - xylol**, 5-Amino-2,4-dimethyl-acetophenon  $C_{10}H_{12}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2,4-dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 325) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (CLAUS, *J. pr.* [2] 41, 498). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 88°. —  $C_{10}H_{12}ON + HCl$ . Prismatische Krystalle (aus Wasser). —  $2C_{10}H_{12}ON + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$ . Gelbe Blättchen.



**7. Aminoderivate von eso-Acetyl-m-xylolen ungewisser Stellung**  $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**4 - Acetamino - eso - acetyl - m - xylol**  $C_{12}H_{16}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim andauernden Kochen von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure (KÖHLER, *D. R. P.* 56971; *Frdl.* 3, 22). — F: 119°.

**4 - Amino - 2 - chloracetyl - oder 6 - Amino - 4 - chloracetyl - m - xylol**  $C_{10}H_{12}ONCl = (CH_3)_2C_6H_3(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Das Acetylderivat (s. u.) entsteht durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Chloracetylchlorid und Acet-asymm.-m-xylidid in Schwefelkohlenstoff; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, *B.* 33, 2651). — F: 126°. Leicht löslich in Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei 150° ohne zu schmelzen.

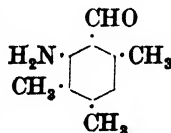
**Acetylderivat**  $C_{12}H_{14}O_2NCl = (CH_3)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (K., *B.* 33, 2651).

**5 oder 6 - Nitro - 4 - acetamino - 2 - chloracetyl - m - xylol oder 2 oder 5 - Nitro - 6 - acetamino - 4 - chloracetyl - m - xylol**  $C_{12}H_{12}O_4N_2Cl = (CH_3)_2C_6H_3(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . *B.* Man trägt das Acetylderivat des Amino-chloracetyl-m-xylols (s. o.) in abgekühlte rauchende Salpetersäure ein (K., *B.* 33, 2651). — Gelb, krystallinisch. F: 202°.

**9. Aminoderivat des 2,4,5-Trimethyl-benzaldehyds**  $C_{10}H_{12}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 326).

**6 - Amino - 2,4,5-trimethyl-benzaldehyd**  $C_{10}H_{12}ON$ , s. nebenstehende

Formel. *B.* Durch Reduktion des 6-Nitro-2,4,5-trimethyl-benzaldehyds (Bd. VII, S. 327) mit Ferrosulfat und Ammoniak (GATTERMANN, *A.* 347, 378). — Gelblichgrüne Blätter (aus verd. Alkohol). F: 102–103°. Mit Wasserdampf flüchtig.



## 5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{14}O$ .

**1. Aminoderivat des Äthyl-β-phenäthyl-ketons**  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 328).

**Äthyl-[β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton**  $C_{17}H_{18}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Methyläthylketon und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in Alkohol (CH. MAYER, *Bl.* [3] 33, 160). — Nadeln (aus Alkohol). F: 121°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Ligroin und Äther (CH. M., *Bl.* [3] 33, 160). — Spaltet unter dem Einfluß von konz. Säuren (Schwefelsäure, Eisessig, Säurechloriden (Acetylchlorid, Benzoylchlorid), Phenylisocyanat und Piperidin Anilin unter Bildung von Äthyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 373) ab (CH. M., *Bl.* [3] 33, 959). Zerfällt bei der Einw. von Phenylhydrazinhydrochlorid, Semicarbazidhydrochlorid oder von Acetessigester in Gegenwart von Piperidin in Benzaldehyd, Anilin und Methyläthylketon (CH. M., *Bl.* [3] 33, 959).

**2. Aminoderivat des α,α-Dimethyl-α-phenyl-acetons**  $C_{11}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

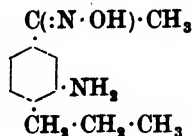
**α,α-Dimethyl-α-[2-benzamino-phenyl]-acetone**  $C_{12}H_{16}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. REISSERT, *B.* 38, 3419. — *B.* Aus 2,3,3-Trimethyl-indolenin (Syst. No. 3072), Benzoylchlorid und NaOH (PLANCHER, BETTINELLI, *G.* 29 I, 111). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 183° (P., *B.*). Fast unlöslich in Benzol und Petroläther (P., *B.*). — Beständig gegen kalte, 20%ige alkoholische Kalilauge (P., *B.*).

3. *Aminoderivat des m-Tolubenzylacetons*  $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

*a-Amino-a-m-tolubenzyl-aceton, a-Amino-a-m-xylyl-aceton*  $C_{11}H_{15}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von *a*-Isonitroso-*a-m*-tolubenzyl-aceton (Bd. VII, S. 688) mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (RYAN, B. 31, 2131). —  $C_{11}H_{15}ON + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol durch Äther). F: 150—151°. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther. Reduziert FEHLINGSche Lösung in der Wärme. — Pikrat  $C_{11}H_{15}ON + C_6H_5O_3N_3$ . Krystalle (aus wenig Wasser). F: 87°. —  $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + SnCl_4$ . Krystalle (aus rauchender Salzsäure). F: 177—178°. Bräunt sich an der Luft. —  $2C_{11}H_{15}ON + 2HCl + PtCl_4$  (bei 100°). Gelbe Krystalle. F: 187°.

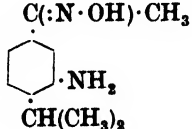
4. *Aminoderivat des 4-Propyl-1-acetyl-benzols (4-Propyl-acetophenons)*  $C_{11}H_{14}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 331).

*Oxim des 3-Amino-4-propyl-1-acetyl-benzols, 3-Amino-4-propyl-acetophenon-oxim*  $C_{11}H_{16}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man löst 3-Nitro-4-propyl-acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 331) in Natronlauge und gibt zu der ständig alkalisch gehaltenen Lösung Ferrosulfatlösung (WIDMAN, B. 21, 2229). — Gelbe Prismen (aus verdünntem Alkohol). F: 116—117°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Petroläther.



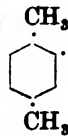
5. *Aminoderivat des 4-Acetyl-cumols (4-Isopropyl-acetophenons)*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 331).

*Oxim des 2-Amino-4-acetyl-cumols, 3-Amino-4-isopropyl-acetophenon-oxim*  $C_{11}H_{16}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln des 3-Nitro-4-isopropyl-acetophenon-oxims (Bd. VII, S. 332) mit Ferrosulfat und Natronlauge (WIDMAN, B. 21, 2229). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 95°.



6. *Aminoderivat des eso-Propionyl-p-xylols (2.5-Dimethyl-propio-phenons)*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 332).

*eso-[a-Anilino-propionyl]-p-xylol, a-Anilino-2.5-dimethyl-propio-phenon*  $C_{17}H_{19}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus *a*-Brom-2.5-dimethyl-propio-phenon (Bd. VII, S. 332) mit Anilin (COLLET, C. r. 125, 306). — F: 110—111°.

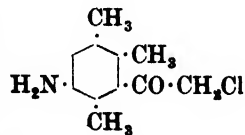


7. *Aminoderivat eines eso-Propionyl-m-xylols*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

*4-Acetamino-eso-[a-brom-propionyl]-m-xylol*  $C_{13}H_{16}ONBr = (CH_3)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_2) \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf Acet-asymm.-m-xylidid und *a*-Brom-propionylbromid in Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, B. 33, 2653). — Blättchen (aus Alkohol). F: 115—116°.

8. *Aminoderivat des 3-Acetyl-pseudocumols<sup>1)</sup> (2.3.6-Trimethyl-acetophenons)*  $C_{11}H_{14}O = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3$ .

*5-Amino-3-chloracetyl-pseudocumol<sup>1)</sup>, ω-Chlor-5-amino-2.3.6-trimethyl-acetophenon*  $C_{11}H_{14}ONCl$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Acetyl-derivat (s. u.) entsteht aus Chloracetylchlorid, Acet-pseudocumidid (Bd. XII, S. 1153) und Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff bei mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade; man verseift das Acetyl-derivat durch Kochen mit Salzsäure (KUNCKELL, B. 33, 2652). — Blättchen (aus Wasser). F: 70°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 245°.



*Acetyl-derivat*  $C_{13}H_{14}O_2NCl = (CH_3)_3C_6H_2(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189°; löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser (K., B. 33, 2652). — In der Kalischmelze entsteht kein Indigo-Homologes.

*6-Nitro-5-acetamino-3-chloracetyl-pseudocumol<sup>1)</sup>, ω-Chlor-4-nitro-5-acet-amino-2.3.6-trimethyl-acetophenon*  $C_{12}H_{12}O_4N_2Cl = (CH_3)_3C_6H_2(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus dem Acetyl-derivat des 5-Amino-3-chloracetyl-pseudocumols (s. o.) durch rauchende Salpetersäure (K., B. 33, 2653). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. Löslich in Äther.

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Pseudocumol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 400.

6. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{12}H_{16}O$ .

1. **Aminoderivate des Caprophenons**  $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_4 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 333).

**$\epsilon$ -Amino-caprophenon**  $C_{12}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des  $\epsilon$ -Benzamino-caprophenons (s. u.) (GABRIEL, B. 42, 1251) oder des  $\epsilon$ -Phthalimido-caprophenons (Syst. No. 3211) (GABRIEL, COLMAN, B. 41, 2016) mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr. — Fettaminartig riechendes Öl; mit Wasserdampf flüchtig; löslich in viel Wasser mit alkal. Reaktion (G., C.). — Das salzsaure Salz liefert bei der Reduktion mit Alkohol und Natrium 2-Phenyl-hexamethylenimin  $\begin{matrix} CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ | \\ CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \rangle NH$  (Syst. No. 3065) (G., B. 42, 1267). —  $C_{12}H_{17}ON + HCl$ . Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 153—154° (G., C.). — Pikrat  $C_{12}H_{17}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Alkohol). Schmilzt, bei 100° getrocknet, bei 128—129° (G., B. 42, 1252). —  $2C_{12}H_{17}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Plättchen. F: 213° (Zers.) (G., C.).

**Benzoylderivat**  $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Man behandelt  $\epsilon$ -Benzamino-n-capronsäure (Bd. IX, S. 253) mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid und erwärmt das Reaktionsprodukt mit Benzol und Aluminiumchlorid (GABRIEL, B. 42, 1251). — Schuppen (aus Alkohol). F: 95°. — Spaltet sich beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr unter Bildung von  $\epsilon$ -Amino-caprophenon (s. o.).

2. **Aminoderivat des Propyl- $\beta$ -phenäthyl-ketons**  $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 334).

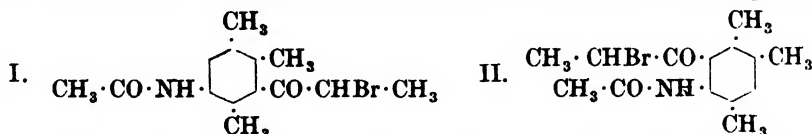
**Propyl- $[\beta$ -anilino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-keton**  $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Methylpropylketon und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F: 88°.

3. **Aminoderivat des Isopropyl- $\beta$ -phenäthyl-ketons**  $C_{12}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 334).

**Isopropyl- $[\beta$ -anilino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-keton**  $C_{18}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Benzalanilin und Methylisopropylketon in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, im Verlaufe von 12 Tagen (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 396). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119—120°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich in absol. Äther.

4. **Aminoderivat des 3- oder des 6-Proptonyl-pseudocumols<sup>1)</sup>**  $C_{12}H_{16}O = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

**5-Acetamino-3- oder 6- $[\alpha$ -brom-propionyl]-pseudocumol<sup>1)</sup>**  $C_{14}H_{18}O_2NBr$ , Formel I oder II. B. Durch Einw. von Aluminiumchlorid auf ein Gemisch von Acetpseudocumidid



(Bd. XII, S. 1153),  $\alpha$ -Brom-propionylbromid und Schwefelkohlenstoff (KUNCKELL, B. 33, 2653). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol.

7. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{13}H_{18}O$ .

1. **Aminoderivate des Önanthophenons**  $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 337).

**4-Dimethylamino-önanthophenon**  $C_{15}H_{20}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Entsteht neben der Verbindung  $C_{23}H_{32}N_2$  (Bd. XII, S. 156) beim Eintropfen von Önanthensäurechlorid in ein Gemisch aus Dimethylanilin und  $ZnCl_2$  (AUGER, Bl. [2] 47, 47). — Nadeln (aus Alkohol). F: 48,5°;  $Kp_{760}$ : ca. 190°.

**Oxim**  $C_{15}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Dimethylamino-önanthophenon (s. o.) durch Hydroxylamin in alkoh. Lösung (AU., Bl. [2] 47, 47). — Blätter (aus Alkohol). F: 99°.

**3 oder 3-Nitro-4-dimethylamino-önanthophenon**  $C_{15}H_{19}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Beim Lösen von 4-Dimethylamino-önanthophenon in kalter konzentrierter Salpetersäure (AU., Bl. [2] 47, 47). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 65°.

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Pseudocumol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 400.



$\zeta$ -Amino-önanthophenon  $C_{13}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot NH_2$ . B. Man erwärmt  $\zeta$ -Phthalimido-önanthophenon (Syst. No. 3211) mit Natronlauge, fällt die verdünnte, kalte Lösung mit Salzsäure und kocht die hierbei erhaltene N-[ $\zeta$ -Benzoyl-n-hexyl]-phthalamidsäure mit 20%iger Salzsäure (GABRIEL, B. 42, 4056). — Öl. Besitzt in der Wärme Fettamingeruch. Schwer löslich in Wasser mit starker alkalischer Reaktion. — Nimmt an der Luft Kohlendioxyd auf und wird dabei fest. Liefert mit Natrium und Alkohol [ $\zeta$ -Amino-hexyl]-phenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 661). —  $C_{13}H_{19}ON + HCl$ . Blättchen (aus verd. Salzsäure). F:  $120^\circ$ . —  $C_{13}H_{19}ON + HCl + AuCl_3$ . Nadelchen und Blättchen. F:  $106^\circ$ . —  $2 C_{13}H_{19}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadelchen. F:  $213^\circ$  (Zers.).

2. Aminoderivat des Butyl- $\beta$ -phenäthyl-ketons  $C_{13}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ .

Butyl-[ $\beta$ -anilino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-keton  $C_{16}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Benzalanilin und Methylbutylketon in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur im Verlaufe von 4 Tagen (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 396). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $80^\circ$ . — Geht beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure oder in Eisessig in Butyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 377) über.

8. Aminoderivat des n-Hexyl- $\beta$ -phenäthyl-ketons  $C_{15}H_{22}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ .

n-Hexyl-[ $\beta$ -anilino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-keton  $C_{21}H_{27}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-n-hexyl-keton und Benzalanilin in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 161). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $92-93^\circ$ . — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure n-Hexyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 380).

9. Aminoderivat des n-Heptyl- $\beta$ -phenäthyl-ketons  $C_{16}H_{24}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ .

n-Heptyl-[ $\beta$ -anilino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-keton  $C_{22}H_{29}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_6 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-n-heptyl-keton und Benzalanilin in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 161). — Nadeln. F:  $93-94^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Äther. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure n-Heptyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 380).

10. Aminoderivat des n-Nonyl- $\beta$ -phenäthyl-ketons  $C_{18}H_{28}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ .

n-Nonyl-[ $\beta$ -anilino- $\beta$ -phenyl-äthyl]-keton  $C_{24}H_{33}ON = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot [CH_2]_8 \cdot CH_3$ . B. Aus Methyl-n-nonyl-keton und Benzalanilin in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 162). — Nadeln. F:  $96^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol und Äther. — Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure n-Nonyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 381).

### e) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O$ .

#### 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_9H_8O$ .

1. Aminoderivate des Zimtaldehyds  $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 348).

2-Benzamino-zimtaldehyd  $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CHO$ . B. Beim Schütteln von Chinolin mit Benzoylchlorid und 10%iger Natronlauge (REISSERT, B. 38, 1807). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F:  $184-185^\circ$ ; ziemlich löslich in siedendem Eisessig, sonst schwer löslich (R., B. 38, 1608). — Wird durch Einw. von Silberoxyd in Gegenwart von Natronlauge zu 2-Benzamino-zimtsäure oxydiert (R., B. 38, 3423). Liefert mit Permanganat N-Benzoyl-anthranilsäure (Syst. No. 1895), Isatinsäure (Syst. No. 1916) und eine bei  $73^\circ$  schmelzende Verbindung (R., B. 38, 1608). Zerfällt beim Kochen mit verd. Salzsäure in Chinolin und Benzoesäure (R., B. 38, 1608). Wird beim Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat in Benzoesäure und Chinolin gespalten (R., B. 38, 3422). Gibt mit Anilin ein Anil (R., B. 38, 3421). Setzt sich mit sekundären Basen, z. B. mit Methylanilin, nicht um (R., B. 38, 3422).

2-Benzamino-zimtaldehyd-anil, [2-Benzamino-cinnamal]-anilin  $C_{22}H_{20}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Benzamino-zimtaldehyd und Anilin in Alkohol (R., B. 38, 3421). — Bläugelbe Nadelchen (aus Alkohol). F:  $144-145^\circ$ . Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, sehr wenig in



Äther, Ligroin, Wasser. Die Lösung in Eisessig ist tiefgelb. Färbt sich mit Salzsäure tiefgelb, ohne sich zu lösen. — Gibt beim Kochen mit absol. Alkohol Benzanilid.

**2-Benzamino-zimtaldoxim**  $C_{16}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : N \cdot OH$ . B. Aus 2-Benzamino-zimtaldehyd und Hydroxylamin in Alkohol (R., B. 38, 3420). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 170—171° (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, siedendem Alkohol, schwer in Benzol und Chloroform, sehr wenig in Äther, kaum in Ligroin.

**4-Dimethylamino-zimtaldehyd**  $C_{11}H_{13}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CHO$ . Darst. Man löst 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in wenig konz. Schwefelsäure und tropft bei —3 bis 0° 1 Mol.-Gew. Acetaldehyd hinzu (MÖHLAU, ADAM, C. 1907 I, 107). — Gelbe Blättchen (aus Ligroin + Benzol). F: 133°; leicht löslich in organischen Mitteln, etwas löslich in Salzlösungen; färbt sich mit Salzsäure rot (M., A.). — Läßt sich durch Phenylmagnesiumbromid in Phenyl-[4-dimethylamino-styryl]-carbinol (Bd. XIII, S. 722) überführen (SACHS, WEIGERT, B. 40, 4368).

**4-Dimethylamino-zimtaldehyd-[2-oxy-anil], 2-[4-Dimethylamino-cinnamal-amino]-phenol**  $C_{17}H_{19}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Dimethylamino-zimtaldehyd und 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in wäbr. Alkohol (MÖHLAU, ADAM, Ztschr. f. Farbenindustrie 5, 411; C. 1907 I, 109). — Bräunliche Tafeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 143°. Leicht löslich in organischen Mitteln. In konz. Schwefelsäure dunkelgelb löslich.

**4-Dimethylamino-zimtaldehyd-[4-oxy-anil], 4-[4-Dimethylamino-cinnamal-amino]-phenol**  $C_{17}H_{19}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 4-Dimethylamino-zimtaldehyd, salzsaurem 4-Amino-phenol und Natriumacetat in wäbr. Alkohol (M., A., Ztschr. f. Farbenindustrie 5, 410; C. 1907 I, 109). — Dunkelbraune Krystalle. F: 260°. In konz. Schwefelsäure gelb löslich.

**4-Dimethylamino-zimtaldehyd-[4-dimethylamino-anil], N.N-Dimethyl-N'-[4-dimethylamino-cinnamal]-p-phenylendiamin**  $C_{19}H_{23}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-zimtaldehyd und schwefelsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin in wäbr. Alkohol (M., A., Ztschr. f. Farbenindustrie 5, 410; C. 1907 I, 109). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 196°. In konz. Schwefelsäure dunkelgelb löslich.

**2. Aminoderivate des  $\omega$ -Methylen-acetophenons**  $C_9H_8O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH_2$  (Bd. VII, S. 359).

**$\omega$ -Anilinomethylen-acetophenon**  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Phenylimino-propiofenon  $C_8H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 208.

**$\omega$ -Methylanilinomethylen-acetophenon**  $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylacetalddehyd (Bd. VII, S. 679) und Methylanilin in wäbr. Alkohol (CLAISEN, FISCHER, B. 21, 1137). — Krystalle. F: 103°.

**$\omega$ -Benzylanilinomethylen-acetophenon**  $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoylacetalddehyd und Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) in wäbr. Alkohol (C., F., B. 21, 1137). — Gelblichweiße Krystalle. F: 130°.

**$\omega$ -[ $\beta$ -Naphthylamino-methylen]-acetophenon**  $C_{19}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthylimino]-propiofenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_7$ , Bd. XII, S. 1283.

**3. Aminoderivate des Hydrindons-(1)**  $C_7H_8O$  (Bd. VII, S. 360).

**2-Amino-hydrindon-(1)**  $C_7H_8ON = C_6H_4 < \begin{smallmatrix} CH \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot NH_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 1,6 g zerriebenen 2-Oximino-hydrindon-(1) (Bd. VII, S. 694) in eine Lösung von 5 g Zinnchlorür in 10 ccm rauchender Salzsäure; man erwärmt schließlich 10 Minuten, löst das nach dem Erkalten abgeseugte Zinndoppelsalz in heißem Wasser und dampft die durch Schwefelwasserstoff entzünzte Lösung im Vakuum bei 45° ein (GABRIEL, STELZNER, B. 29, 2805). — Sehr unbeständig. Das Hydrochlorid gibt mit Kaliumcyanat [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-harnstoff (s. folg. Art.). Durch Behandeln des Hydrochlorids mit Kaliumrhodanid in wäbr. Lösung, Eindampfen und Erhitzen des Rückstandes auf 100° entsteht die Verbindung  $CH_2 - \begin{smallmatrix} C - NH \\ C - NH \end{smallmatrix} > CS$  (Syst. No. 3569). —  $C_7H_8ON + HCl$ . Säulen oder Nadeln (aus siedendem 98%igem Alkohol). Bräunt sich von 200° an, zersetzt sich bei 220—240°. Sehr leicht löslich. — Pikrat. Nadeln. F: 152° (Zers.). —  $2C_7H_8ON + 2HCl + PtCl_4$ . Tafelchen. Bräunt sich von 200° an.

**2-Ureido-hydrindon-(1), [Hydrindon-(1)-yl-(2)]-harnstoff**  $C_{10}H_{10}O_5N_2 = C_6H_7O \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1 g salzsaurem 2-Amino-hydrindon-(1) (s. vorangehenden Artikel) und 0,5 g Kaliumcyanat, gelöst in Wasser (G., St., *B.* 29, 2608). — Prismen (aus siedendem Alkohol). *F*: 210—211° (Zers.). Leicht löslich in heißem Eisessig, unlöslich in Alkalien.

## 2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{10}H_{10}O$ .

1. **Aminoderivate des Benzalacetons**  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 364).

**3-Amino-benzalaceton**  $C_{10}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-benzalaceton (Bd. VII, S. 367) mit Eisenvitriol und Ammoniak (v. MILLER, ROHDE, *B.* 23, 1885). — Öl.

**3-Benzamino-benzalaceton**  $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Amino-benzalaceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge (v. M., R., *B.* 23, 1885). — Warzen (aus Benzol). *F*: 125°.

**4-Amino-benzalaceton**  $C_{10}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Aceto-amino-benzalaceton mit Schwefelsäure in siedender verdünnter Essigsäure (RUPE, SIEBEL, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 302; *C.* 1906 II, 1324). Aus 4-Amino-benzaldehyd (S. 29) und Aceton in siedender 50%iger Essigsäure (R., S.). — Strohgelbe Blättchen (aus 50%igem Methylalkohol). *F*: 81°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Ligroin, Benzol und Toluol.

**Oxim**  $C_{10}H_{12}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Amino-benzalaceton mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 302; *C.* 1906 II, 1324). — Krystalle (aus Alkohol). *F*: 196°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol.

**Hydrazon**  $C_{10}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Amino-benzalaceton und Hydrazinacetat in Alkohol mit etwas konz. Schwefelsäure (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 302; *C.* 1906 II, 1324). — Rotbraune Blättchen (aus Alkohol). *F*: 92°. Löslich in verd. Salzsäure mit tief dunkelroter Farbe; bei Zusatz von konz. Salzsäure entfärbt sich die Lösung.

**4-Dimethylamino-benzalaceton**  $C_{12}H_{15}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Aceton in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumhydroxyd (SACHS, LEWIN, *B.* 35, 3576; RUPE, SIEBEL, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 303; *C.* 1906 II, 1324). — Schwach gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 132° (R., SIE.). Sintert bei 130°, schmilzt bei 134—135° (SA., L., *B.* 39, 3785). Leicht löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (R., SIE.). Löslich in verd. Mineralsäuren mit gelber Farbe, die durch einen Überschuß von Säure verschwindet (R., SIE.).

**Oxim**  $C_{12}H_{17}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot C(CH_3) : N \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzalaceton beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat in Alkohol (RUPE, SIEBEL, *Zeitschr. f. Farbenindustrie* 5, 303; *C.* 1906 II, 1324). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). *F*: 168°. Leicht löslich in Benzol, ziemlich leicht in Alkohol.

**4-Diäthylamino-benzalaceton**  $C_{14}H_{19}ON = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 36) in Alkohol mit Aceton in Gegenwart von wenig Alkali (SACHS, MICHAELIS, *B.* 39, 2168). — Rötlichgelbe Spieße (aus Alkohol). *F*: 164°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leichter in Aceton, Chloroform, Benzol, Alkohol und Äther.

**4-Acetamino-benzalaceton**  $C_{12}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Acetamino-benzaldehyd und Aceton mit  $\frac{1}{2}$ %iger Natronlauge (RUPE, SIEBEL, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 301; *C.* 1906 II, 1324). — Mattgelbe Nadeln (aus Wasser). *F*: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton.

**4-Benzamino-benzalaceton**  $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Amino-benzalaceton mit Benzoylchlorid und Natronlauge (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 302; *C.* 1906 II, 1324). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). *F*: 207°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Ligroin und Benzol.

**N,N'-Thiocarbonyl-bis-[4-amino-benzalaceton]**  $C_{21}H_{23}O_2N_2S = CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch 12-stdg. Kochen von 4-Amino-benzalaceton mit Schwefelkohlenstoff und Alkohol (R., S., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 302; *C.* 1906 II, 1324). — Schwach gelbbraunes Pulver. *F*: 162°. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

2. **Aminoderivate des  $\omega$ -Äthyliden-acetophenons**  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 368).

$\omega$ -[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]-acetophenon  $C_{10}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH_2$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino-butyrophenon (Benzoylacetone-imid)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : NH$  Bd. VII, S. 683.

$\omega$ -[ $\alpha$ -Methylamino-äthyliden]-acetophenon  $C_{11}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Methylimino-butyrophenon (Benzoylacetone-methylimid)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot CH_3$ , Bd. VII, S. 684.

$\omega$ -[ $\alpha$ -Anilino-äthyliden]-acetophenon  $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Phenylimino-butyrophenon (Benzoylacetone-anil)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 208.

$\omega$ -[ $\alpha$ -(3-Oxy-anilino)-äthyliden]-acetophenon  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[3-Oxy-phenylimino]-butyrophenon [Benzoyl-aceton-(3-oxy-anil)]  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Bd. XIII, S. 415.

$\omega$ -[ $\alpha$ -p-Anisidino-äthyliden]-acetophenon  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[4-Methoxy-phenylimino]-butyrophenon [Benzoylacetone-(4-methoxy-anil)]  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ , Bd. XIII, S. 457.

$\omega$ -[ $\alpha$ -Ureido-äthyliden]-acetophenon  $C_{11}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Carbaminylimino-butyrophenon (Benzoylacetone-carbaminylimid)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot CO \cdot NH_2$ , Bd. VII, S. 684.

3. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Methyl-zimtaldehyds*  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 369.)

3-Amino- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd  $C_{10}H_{11}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$ . B. Beim Eingießen einer alkoh. Lösung von 5 g 3-Nitro- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 369) in ein heißes Gemisch von 80 g Eisenvitriol und Ammoniak; man filtriert und schüttelt das Filtrat mit Äther aus (v. MILLER, KINKELIN, B. 19, 1248). — Krystallinisch. F: 60°. Sehr unbeständig; wandelt sich bald in eine gelbe, amorphe, unlösliche Modifikation um.

3-Acetamino- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CHO$ . B. Aus 3-Amino- $\alpha$ -methyl-zimtaldehyd und Essigsäureanhydrid (v. M., K., B. 19, 1249). — Prismen (aus Äther-Alkohol). F: 120°.

4. *Aminoderivat des  $\alpha$ -Methylen-propio-phenons*  $C_{10}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH_2$ .

$\alpha$ -Anilinomethylen-propio-phenon  $C_{16}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Phenylimino-isobutyrophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) : CH : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 208.

### 3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{11}H_{12}O$ .

1. *Aminoderivat des  $\omega$ -Propyliden-acetophenons*  $C_{11}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_2H_5$ .

$\omega$ -[ $\alpha$ -(3-Oxy-anilino)-propyliden]-acetophenon  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[3-Oxy-phenylimino]-valerophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Bd. XIII, S. 415.

2. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Methylen-butyrophenons*  $C_{11}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH_2$ .

$\alpha$ -Anilinomethylen-butyrophenon  $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Phenyliminomethyl-butyrophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_3) : CH : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 208.

$\alpha$ -Methylanilinomethylen-butyrophenon  $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Benzoyl-butyraldehyd (Bd. VII, S. 688) mit Methylanilin auf 150° (BISHOP, CLAISEN, SINCLAIR, A. 281, 398). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 72–73°.

4. *Aminoderivat des  $\omega$ -Butyliden-acetophenons*  $C_{12}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 376).

$\omega$ -[ $\alpha$ -(3-Oxy-anilino)-butyliden]-acetophenon  $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[3-Oxy-phenylimino]-caprophenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Bd. XIII, S. 415.

f) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-12}O$ .1. Aminoderivate des Inden-(1)-ons-(3)<sup>1)</sup>  $C_9H_8O$  (Bd. VII, S. 383).

1-Anilino-inden-(1)-on-(3)  $C_{15}H_{11}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CH$  ist desmotrop mit 1-Phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

1-Benzylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{16}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CH$  ist desmotrop mit 1-Benzylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 1042.

2-Chlor-1-methylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{10}H_8ONCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot CH_3) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2-Chlor-1-methylimino-indanon-(3), Bd. VII, S. 696.

2-Chlor-1-dimethylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C[N(CH_3)_2] \diagup \end{array} CCl$   
B. Aus 1,2-Dichlor-inden-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 384) und Dimethylamin (ZINCKE, B. 20, 1270). — Tiefrot. Krystallisiert aus Alkohol in langen Nadeln, die sich beim Stehen in dicke Tafeln umwandeln. F: 140°. Löst sich farblos in verd. Salzsäure. — Wird durch Salzsäure oder Kalilauge in Dimethylamin und 2-Chlor-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 695) zerlegt. —  $2C_{11}H_{10}ONCl + 2HCl + PtCl_4$ . Gelb; krystallinisch.

2-Chlor-1-äthylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{11}H_{10}ONCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_2H_5) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2-Chlor-1-äthylimino-indanon-(3), Bd. VII, S. 696.

2-Chlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3)  $C_{15}H_{10}ONCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2-Chlor-1-phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

2-Chlor-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{16}H_{12}ONCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2-Chlor-1-benzylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 1042.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-amino-inden-(1)-on-(3)  $C_9H_3ONCl_5 = C_6Cl_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH_2) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-imino-indanon-(3), Bd. VII, S. 697.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-anilino-inden-(1)-on-(3)  $C_{15}H_3ONCl_5 = C_6Cl_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

2.4.5.6.7-Pentachlor-1-p-toluidino-inden-(1)-on-(3)  $C_{16}H_3ONCl_5 = C_6Cl_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \diagup \end{array} CCl$  ist desmotrop mit 2.4.5.6.7-Pentachlor-1-p-tolylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 913.

2-Brom-1-äthylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{11}H_{10}ONBr = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_2H_5) \diagup \end{array} CBr$  ist desmotrop mit 2-Brom-1-äthylimino-indanon-(3), Bd. VII, S. 697.

2-Brom-1-anilino-inden-(1)-on-(3)  $C_{15}H_{10}ONBr = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CBr$  ist desmotrop mit 2-Brom-1-phenylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 209.

2-Brom-1-benzylamino-inden-(1)-on-(3)  $C_{16}H_{12}ONBr = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CBr$  ist desmotrop mit 2-Brom-1-benzylimino-indanon-(3), Bd. XII, S. 1042.

2. Aminoderivate des 1-Phenyl-cyclohexen-(3)-ons-(5)  $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot C_6H_7O$ .

3-Anilino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)  $C_{15}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \diagup \end{array} CO \diagup CH$  ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil, Phenyldihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 209.

<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Inden“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

**3-Äthylanilino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)**  $C_{20}H_{21}ON =$   
 $C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot C[N(C_2H_5) \cdot C_6H_5] \end{array} > CH$ . B. Aus 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-monoanil (Bd. XII, S. 209) durch Kochen mit überschüssigem Äthyljodid und der berechneten Menge Natriumäthylat in absolut alkoholischer Lösung (VORLÄNDER, ERIG, A. 294, 306). — F: 135°. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 100° Äthylanilin.

**3-p-Toluidino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)**  $C_{19}H_{19}ON =$   
 $C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{array} > CH$  ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-p-tolyimid, Phenyl-dihydroresorcin-mono-p-tolyimid, Bd. XII, S. 913.

**3-p-Phenetidino-1-phenyl-cyclohexen-(3)-on-(5)**  $C_{20}H_{21}O_2N =$   
 $C_6H_5 \cdot HC \begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{---} \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \end{array} > CH$  ist desmotrop mit 1-Phenyl-cyclohexandion-(3.5)-mono-[4-äthoxy-anil], Phenyl-dihydroresorcin-mono-[4-äthoxy-anil], Bd. XIII, S. 457.

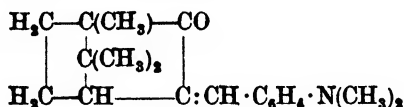
### g) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O$ .

#### 1. Aminoderivat eines Methyl-naphthyl-ketons $C_{12}H_{10}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot CH_3$ .

**Methyl-[2-amino-naphthyl-(x)]-keton**, C-Acetyl-naphthylamin-(2)  $C_{11}H_{11}ON =$   
 $H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch sehr andauerndes Kochen von Acetyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1284) mit Eisessig und sirupöser Phosphorsäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit kochender verdünnter Salzsäure (KÖHLER, D. R. P. 56971; *Frdl.* 3, 22). — Gelbliche Blättchen. F: 106°. — Hydrochlorid. Gelbe Warzen.

#### 2. Aminoderivate des 3-Benzal-camphers $C_{17}H_{20}O$ (Bd. VII, S. 407).

**3-[4-Dimethylamino-benzal]-campher**  $C_{19}H_{25}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Campher-natrium (Bd. VII, S. 108) in Äther (HALLER, BAUER, C. r. 148, 1492). — Dunkelgelbe Blättchen. F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, weniger in Petroläther, unlöslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +758° (in absol. Alkohol, 0,0977 g in 10 ccm Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ : +356° (0,1186 g gelöst in 2 ccm konz. Salzsäure, dann auf 20 ccm verdünnt). Ziemlich leicht löslich in konzentrierten, schwer in verdünnten Säuren. —  $C_{19}H_{25}ON + HCl$ . B. Aus der Base in Äther mit Chlorwasserstoff. Weißes, sehr hygroskopisches Pulver; löslich in überschüssiger Salzsäure, wird durch Wasser sofort zersetzt.



**3-[4-Diäthylamino-benzal]-campher**  $C_{21}H_{29}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C} \cdot CH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2 \end{array}$ . B. Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (H., B., C. r. 148, 1493). — Gelbe Tafeln. F: 78—79°. Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +740° (in absol. Alkohol; 0,0990 g in 10 ccm Lösung);  $[\alpha]_D^{25}$ : +321° (0,0973 g gelöst in 1,5 ccm konz. Salzsäure, dann auf 20 ccm verdünnt). Löslich in konz. Säuren, schwer in verd. Säuren. —  $C_{21}H_{29}ON + HCl$ . Weißes Pulver. Löslich in konz. Salzsäure, wird durch Wasser sofort zersetzt.

**3-[a-Amino-benzal]-campher**  $C_{17}H_{21}ON = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{C} \cdot C(NH_2) \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-[a-Imino-benzyl]-campher, Bd. VII, S. 737.

**3-[a-Anilino-benzal]-campher-anil**  $C_{29}H_{30}N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C} \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \text{C} \cdot C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Benzoyl-campher-dianil, Bd. XII, S. 210.

**3-[a-Acetylanilino-benzal]-campher-anil**  $C_{31}H_{32}ON_2 =$   
 $C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{C} \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \text{C} \cdot C(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3 \end{array}$ . B. Durch 2-stdg. Erhitzen des 3-[a-Anilino-benzal]-campher-anils (Bd. XII, S. 210) mit Essigsäureanhydrid (FORSTER, Soc. 83, 106). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 166°. Sehr leicht löslich in siedendem Alkohol.

h) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-16}O$ .1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{13}H_{10}O$ .1. *Aminoderivate des Benzophenons*  $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 410).*Monoaminoderivate des Benzophenons.*

## 2-Amino-benzophenon und seine Derivate.

**2-Amino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) durch Kochen in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (D: 1,19) (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2403) oder durch Eintragen in eine heiße Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure (GABRIEL, STELZNER, *B.* 29, 1303). Bei der Reduktion von 2-Nitro-benzophenon mit siedender alkoholischer Natronlauge und Zinkstaub, neben anderen Produkten (CARRÉ, *C. r.* 148, 493; *Bl.* [4] 5, 279; *A. ch.* [8] 19, 225). Durch Kochen der N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1901) in Benzollösung mit Phosphorpentachlorid, Behandeln der Benzollösung des entstandenen Chlorids mit Aluminiumchlorid und Erwärmen des so erhaltenen 2-p-Toluolsulfamino-benzophenons (S. 79) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4276; STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3118). Durch Eintragen eines Gemisches aus 10 g 2-Benzoyl-benzoesäure-amid (Bd. X, S. 749) und 30 ccm 10%iger Natronlauge in Natriumhypobromitlösung, hergestellt aus 15 g Natriumhydroxyd, 100 ccm Wasser, 15 g Brom, bei höchstens 8°; man versetzt die filtrierte Lösung mit 5 ccm Alkohol und erhitzt zum Sieden (GRAEBE, ULLMANN, *A.* 291, 13). — Hellgelbe Blättchen oder Prismen (aus Alkohol). F: 105–106° (GEI., KÖ., U., B.), 110–111° (CA.). — Liefert beim Erhitzen mit Bleioxyd bis auf 350° Acridon (Syst. No. 3187) (GR., U., *A.* 291, 15). Gibt

mit schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung 3-Phenyl-anthranil  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C-C_6H_5 \\ \diagdown N \end{smallmatrix} O$  (Syst. No.

4199) (BAMBERGER, LINDBERG, *B.* 42, 1725). Wird von Natriumamalgam in wäßr. Alkohol in 2-Amino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) umgewandelt (GA., STE., *B.* 29, 1304). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes auf 130° entsteht dimeres Anhydro-[2-amino-benzophenon]

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5):N \\ \diagdown N:C(C_6H_5) \end{smallmatrix} C_6H_4$  (Syst. No. 3496) (SONDHEIMER, *B.* 29, 1273). 2-Amino-benzophenon

zerfällt beim Erhitzen mit Zinkchlorid und wenig Wasser auf 200° in Anilin und Benzoesäure (KÖNIGS, NEF, *B.* 19, 2431). Durch Diazotierung von 2-Amino-benzophenon und Erwärmen der wäßr. Diazoniumsalzlösung entsteht als Hauptprodukt Fluoren (Bd. VII, S. 465) (STAEDEL, *B.* 27, 3363; 28, 111; GR., U., *A.* 291, 14) neben wenig 2-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 155) (GR., U., *A.* 291, 14). Durch Diazotierung von 2-Amino-benzophenon in Salzsäure mit Natriumnitrit und Eintragen der Diazoniumsalzlösung in Natriumsulfitlösung entstehen 2-Oxy-

3-phenyl-indazol  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C-C_6H_5 \\ \diagdown N \end{smallmatrix} N \cdot OH$  (Syst. No. 3487) und 3-Phenyl-indazol (Syst. No. 3487)

(AUWERS, *B.* 29, 1265, 1269). Beim Behandeln von 2-Amino-benzophenon in verd. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Kalilauge im Wasserbade erhält man als Hauptprodukt das 2-Amino-benzophenon-oxim vom Schmelzpunkt 156° (S. 77) (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* 24, 2382). Bei 3–4 stdg. Erhitzen der alkoh. Lösung von 2-Amino-benzophenon mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin im geschlossenen Rohr auf 130–140° wird 2-Phenyl-benzimidazol (Syst. No. 3487) gebildet (AU., v. M., *B.* 24, 2386). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Brombenzol und Kupferpulver im Druckrohr erhält man 2-Anilino-benzophenon (S. 77) (GOLDBERG, *B.* 40, 4541). Beim Kochen von 2-Amino-benzophenon mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und verd. Schwefelsäure erfolgt Bildung von 2-Methyl-8-benzoyl-chinolin (Syst. No. 3189) (GEI., KÖ., *B.* 18, 2406). Beim Kochen mit Aceton und Kali in wäßrig-alkoholischer Lösung entsteht 2-Methyl-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) (GEI., KÖ., *B.* 18, 2406). Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Harnstoff

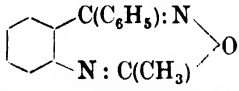
auf 195° entsteht 4-Phenyl-chinazolon-(2)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C(C_6H_5):N \\ \diagdown NH-CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3572) (GA., STE.,

*B.* 29, 1310). Durch Einw. von Methylmagnesiumjodid auf 2-Amino-benzophenon in Äther und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Eis, Salmiak und Ammoniak entsteht Methylphenyl-[2-amino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 712) (STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3119).

Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Schmilzt bei 179–180° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff; löslich in salzsäurehaltigem Wasser und in Alkohol (GR., U., *A.* 291, 14). —  $C_{13}H_{11}ON + H_2SO_4$ . Kryställchen. F: 112–113°; schwer löslich (STOE., FR.).

**2-Amino-benzophenon-oxime**, Phenyl-[2-amino-phenyl]-ketoxime  $C_{13}H_{12}ON_2$  :  $C_6H_5 \cdot C(=N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

a) Höherschmelzende Form, syn-2-Amino-benzophenon-oxim  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Zur Konfiguration vgl. v. MEYENBURG, *B.* **26**, 1657<sup>1)</sup>. — *B.* Beim Behandeln einer Lösung von 2-Amino-benzophenon in verdünntem Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Kalilauge im Wasserbade (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2382). Beim Kochen des niedrigerschmelzenden 2-Amino-benzophenon-oxims (s. u.) mit Natronlauge (AUWERS, *B.* **29**, 1257, 1265). — Nadelchen oder vierseitige Blättchen. F: 156°; schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht in sonstigen gebräuchlichen Lösungsmitteln (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2382). Kryoskopisches Verhalten in Benzol: AU., *Ph. Ch.* **12**, 701. — Wird durch Diazotierung in verd. Salzsäure und Erhitzen der Lösung in 3-Phenyl-indoxazen

$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{matrix} N$  (Syst. No. 4199) übergeführt (v. MEY., *B.* **26**, 1658). Gibt beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid 2-Acetamino-benzophenon-oximacetat (S. 78) (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2383). Liefert beim Stehen mit einem Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Chlorwasserstoff 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin] (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4496) (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2383; AU., *B.* **29**, 1263; vgl. BISCHLER, *B.* **26**, 1901<sup>2)</sup>). 

b) Niedrigerschmelzende Form, anti-2-Amino-benzophenon-oxim  $C_{13}H_{12}ON_2 = C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Zur Konfiguration vgl. v. MEYENBURG, *B.* **26**, 1657<sup>1)</sup>. *B.* Bei 2 bis 3-stdg. Digerieren von 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-oxdiazin]

$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(C_6H_5) \\ \diagup \quad \diagdown \\ N : C(CH_3) \end{matrix} O$  (Syst. No. 4496) mit verd. Natronlauge im Wasserbade (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2384). — Krystalle (aus Benzol). F: 125—126°; leichter löslich als das höherschmelzende Isomere (AU., *B.* **29**, 1264). — Geht beim Kochen mit Alkali in das höherschmelzende Isomere über (AU., *B.* **29**, 1257, 1265). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung nicht in Phenylindoxazen überführen (v. MEY., *B.* **26**, 1658). Gibt bei der Einw. von Essigsäureanhydrid 2-Acetamino-benzophenon-oximacetat (S. 78) (AU., v. MEY., *B.* **24**, 2385).

**2-Methylamino-benzophenon**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von 2-[p-Toluolsulfonyl-methylamino]-benzophenon (S. 79) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (ULLMANN, BLEIER, *B.* **35**, 4276). — Gelbe Krystalle (aus Ligroin). F: 66°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

**2-Anilino-benzophenon**  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Brombenzol und Kupferpulver (GOLDBERG, *B.* **40**, 4541).

**2-Acetamino-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* **24**, 2384; BISCHLER, BARAD, *B.* **25**, 3081). — Blättchen oder Nadeln (aus verd. Alkohol). Wurde ursprünglich in einer bei 72° schmelzenden Form erhalten (AU., v. M., *B.* **24**, 2384), während als Nebenprodukt eine bei 88,5—89° schmelzende Form entstand (AU., *B.* **29**, 1263). Bei späteren Acetylierungen des 2-Amino-benzophenons entstand ausschließlich letztere Form (AU., *B.* **29**, 1263), die auch von BR., BA. (*B.* **25**, 3081) und CAMPS (*Ar.* **237**, 683) erhalten wurde. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und Benzol und in kaltem Äther (BR., BA.). — Durch Kochen mit wäbrig-alkoholischer Natronlauge entsteht 2-Oxy-4-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (C.). Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei 170° 2-Methyl-4-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3488) (BR., BA.).

**2-Acetamino-benzophenon-oxim**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ HO \cdot N \end{matrix}$ . *B.*

Man versetzt die heiße alkoholische Lösung von 7-Methyl-3-phenyl-4.5-benzo-[hept-1.2.6-

<sup>1)</sup> Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, MEIS, *B.* **57**, 291; v. AUWERS, JORDAN, *B.* **57**, 800; MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* **60**, 1736.

<sup>2)</sup> Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MEISENHEIMER, DIEDRICH, *B.* **57**, 1717 und von v. AUWERS, *B.* **57**, 1723.

<sup>3)</sup> Zur Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. AUWERS, JORDAN, *B.* **57**, 800, 803.



oxdiazin]  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} C(C_6H_5):N \\ N:C(CH_3) \end{smallmatrix} \right\rangle O^1$  (Syst. No. 4496) mit wenig Natronlauge und säuert dann mit verd. Salzsäure an (AUWERS, *B.* 29, 1264). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen  $180^\circ$ . Löslich in verd. Alkalien. — Beim Erwärmen mit Natronlauge entsteht das niedriger-schmelzende 2-Amino-benzophenon-oxim (S. 77). Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Acetamino-benzophenon-oximacetat (s. u.).

**2 - Acetamino - benzophenon - oximacetat**  $C_{17}H_{16}O_3N_2 =$

$C_6H_5 \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ ). *B.* Entsteht sowohl aus dem höherschmelzenden,  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot N$  wie aus dem niedrigerschmelzenden 2-Amino-benzophenon-oxim (S. 77) beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (AUWERS, v. MEYENBURG, *B.* 24, 2383, 2385). Aus 2-Acetamino-benzophenon-oxim (S. 77) beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (AU., *B.* 29, 1264). — Krystalle (aus verd. Alkohol oder Chloroform).  $F: 218^\circ$ ; schwer löslich (AU., v. M., *B.* 24, 2383).

**2-Propionylamino-benzophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Amino-benzophenon mit überschüssigem Propionsäureanhydrid auf dem Wasserbade (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3085). — Nadeln (aus verd. Alkohol).  $F: 78,5^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol, Äther und Benzol. — Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei  $170^\circ$  2-Äthyl-4-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3488).

**2 - Butyrylamino - benzophenon**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-benzophenon mit Buttersäureanhydrid im Wasserbade (BR., BA., *B.* 25, 3087). — Rhomben (aus Alkohol).  $F: 56^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. — Liefert mit alkoh. Ammoniak bei  $170^\circ$  2-Propyl-4-phenyl-chinazolin (Syst. No. 3488).

**2-Benzamino-benzophenon**  $C_{20}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Neben 4-Benzamino-benzophenon beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf  $220-230^\circ$ , zweckmäßig unter Zusatz von etwas Zinkchlorid (Umlagerung des zunächst entstandenen Dibenzoylanilins) (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 394). Aus 2-Amino-benzophenon und Benzoesäureanhydrid bei  $100^\circ$  (BISCHLER, BARAD, *B.* 25, 3090). — Nadeln (aus verd. Alkohol).  $F: 80,5^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in warmem Alkohol und Benzol (BR., BA.). — Liefert mit alkoholischem Ammoniak bei  $170^\circ$  2.4-Diphenyl-chinazolin (Syst. No. 3492) (BR., BA.).

**2-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-benzophenon, N-Phenyl-N'-[2-benzoyl-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{20}H_{18}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Schmelzen von 2-Amino-benzophenon mit Phenylsenföhl (CARRÉ, *C. r.* 148, 493; *Bl.* [4] 5, 280; *A. ch.* [8] 19, 226). — Weißes Krystallpulver.  $F: 156-157^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther.

**2-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Zusatz einer alkoh. Lösung von 2-Acetamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gut gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 396). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther).  $F: 102^\circ$  (CH., *Soc.* 85, 396). — Lagert sich beim Erhitzen mit chlorwasserstoffhaltigem Eisessig im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  in 5-Chlor-2-acetamino-benzophenon (S. 79) um (CH., *Soc.* 85, 343).

**2-[Propionyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Propionylamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gut gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* 85, 396). — Farblose Prismen (aus Petroläther).  $F: 107^\circ$ .

**2-[Benzoyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{20}H_{17}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Benzamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gut gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., *Soc.* 85, 396). — Farblose Platten (aus Petroläther).  $F: 98^\circ$ .

**2-[Acetyl-brom-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Acetamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (CH., *Soc.* 85, 396). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Petroläther).  $F: 121^\circ$ .

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die Anmerkung 2 auf S. 77.

<sup>2)</sup> Zur Konfiguration vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von v. AUWERS, JORDAN, *B.* 57, 808, 807.

**2-[Propionyl-brom-amino]-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_4NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 2-Propionylamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (Ch., Soc. 85, 396). — Gelbe Platten (aus Petroläther). F: 90°.

**2-p-Toluolsulfamino-benzophenon**  $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Behandeln von N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) mit Phosphor-pentachlorid und Behandeln des rohen N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorids in Benzol-lösung mit Aluminiumchlorid, neben geringen Mengen von Phenyl-p-tolyl-sulfon (Bd. VI, S. 418) (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4275; STOERMER, FINCKE, *B.* 42, 3118). — Farblose Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 127°; leicht löslich in Benzol, weniger in Alkohol, schwer in Ligroin und Äther (U., B.). — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 2-Amino-benzophenon (U., B.; St., F.).

**2-[p-Toluolsulfonyl-methylamino]-benzophenon**  $C_{21}H_{19}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-p-Toluolsulfamino-benzophenon und Dimethylsulfat in alk. Lösung (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4276). — Farblose Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

**5-Chlor-2-amino-benzophenon**  $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl \cdot NH_2$ . *B.* Aus 5-Chlor-2-acetamino-benzophenon durch Kochen mit überschüssiger alkoholischer Salzsäure (CHATTAWAY, Soc. 85, 344). — Gelbe Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 100°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in Petroläther.

**5-Chlor-2-acetamino-benzophenon**  $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon (S. 78) beim Erhitzen mit 0,5% Chlorwasserstoff enthaltendem Eisessig im geschlossenen Rohr im Wasserbade (Ch., Soc. 85, 343). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 117°.

**5-Chlor-2-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 5-Chlor-2-acetamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, eiskalten Lösung von Kaliumhypochlorit (Ch., Soc. 85, 344). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 107°.

**5-Nitro-2-amino-benzophenon**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Durch 3—4-stdg. Erhitzen von 5 g 6-Chlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit 20 ccm alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 160° (ULLMANN, MALLET, *B.* 31, 1695). — Gelbrote Prismen mit blauem Reflex. F: 161,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Aus der gelbroten Lösung in Säuren fällt Wasser die Base wieder aus. — Durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung wird 2-Nitro-fluoren (Bd. VII, S. 469) neben etwas 5-Nitro-2-oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 157) gebildet.

**5-Nitro-2-anilino-benzophenon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei 3-stdg. Kochen von 1 g 6-Chlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit 1 ccm Anilin und 1 g Kaliumcarbonat (ULLMANN, ERNST, *B.* 39, 300). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 155°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Benzol, heißem Alkohol und heißem Äther. — Gibt in siedendem Eisessig mit konz. Schwefelsäure 2-Nitro-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3092).

**5-Nitro-2-o-anisidino-benzophenon**  $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Erhitzen von 2 g 6-Chlor-3-nitro-benzophenon mit 4 ccm o-Anisidin und 2 g Kaliumcarbonat auf 215° (U., E., *B.* 39, 309). — Hellgelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln oder grüngelbe in Alkohol leichter lösliche Blättchen. Beide Formen können ineinander übergeführt werden und schmelzen bei 139°. In der Siedehitze leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Ligroin mit gelber Farbe; leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Stehen violett. — Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° entsteht 7-Nitro-4-methoxy-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3121).

**2'-Nitro-2-amino-benzophenon**  $C_{15}H_{12}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von 2,2'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Eisenpulver und Eisessig, neben sehr viel 2,2'-Diamino-benzophenon (S. 87) (HMYL, *B.* 31, 3033; *J. pr.* [2] 59, 439). — Braungelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 149—150°.

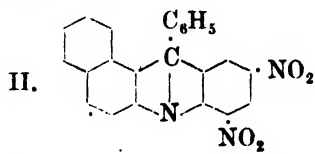
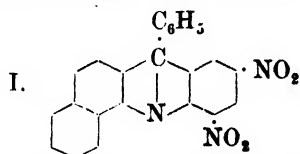
**3,5-Dinitro-2-amino-benzophenon**  $C_{15}H_{10}O_5N_3 = C_6H_3 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in die siedende Lösung von 1 g 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon

(Bd. VII, S. 428) in 10—15 ccm Amylalkohol (ULLMANN, BROIDO, *B.* 39, 359). — Gelbbraune Nadeln (aus Amylalkohol oder Eisessig). F: 166°. Sehr schwer löslich in Ligroin und Äther; in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol, besser in Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelbbrauner Farbe. — Läßt sich durch Diazotieren in ziemlich konzentrierter Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf ca. 80° in 2,4-Dinitro-fluoren (Bd. VII, S. 470) überführen.

**3,5-Dinitro-2-äthylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon in Benzol und einer alkoh. Äthylaminlösung (U., B., *B.* 39, 361). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 104°. Sehr leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Eisessig und Äther, reichlicher beim Erwärmen.

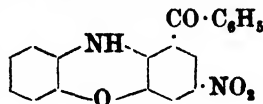
**3,5-Dinitro-2-anilino-benzophenon**  $C_{19}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon mit Anilin (U., B., *B.* 39, 361). — Orangerote Nadeln. F: 206°. Sehr wenig löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer in Benzol und Eisessig, leicht in siedendem Chloroform; die Lösungen sind orangegelb. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2,4-Dinitro-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3092).

**3,5-Dinitro-2- $\alpha$ -naphthylamino-benzophenon**  $C_{23}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen einer Lösung von 2 g 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon in 70—80 ccm Alkohol mit 2 g  $\alpha$ -Naphthylamin (U., B., *B.* 39, 364). — Orangerote Nadeln (aus Eisessig). F: 190°. Schwer löslich in Äther, Ligroin, Eisessig und Alkohol, leicht in Chloroform und Benzol. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 90—100° das Dinitrophenylbenzoacridin der Formel I (Syst. No. 3095).



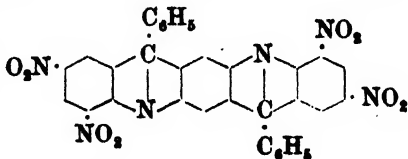
**3,5-Dinitro-2- $\beta$ -naphthylamino-benzophenon**  $C_{23}H_{15}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Analog der des entsprechenden  $\alpha$ -Naphthylamin-Derivates (s. o.) (U., B., *B.* 39, 365). — Orangerote Nadelchen (aus Eisessig oder Amylalkohol). F: 208°. Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich in siedendem Eisessig und siedendem Chloroform. — Liefert beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure das Dinitrophenylbenzoacridin der Formel II (Syst. No. 3095).

**3,5-Dinitro-2-[2-oxy-anilino]-benzophenon**  $C_{19}H_{13}O_5N_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 1 g 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon und 0,5 g 2-Amino-phenol in 10 ccm siedendem Amylalkohol (U., B., *B.* 39, 368). — Gelbe Blättchen (aus Amylalkohol). F: 233°. Sehr wenig löslich in Benzol, Äther, Chloroform, schwer in Alkohol, etwas leichter in siedendem Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist rotbraun, in konz. Schwefelsäure weinrot gefärbt. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht 5,7-Dinitro-4-oxy-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3121). Beim Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge erhält man das 2-Nitro-4-benzoyl-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4286).



**3,5-Dinitro-2-[4-amino-anilino]-benzophenon**  $C_{19}H_{14}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1 g 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon und 0,8 g p-Phenylendiamin in 10 ccm siedendem Amylalkohol (U., B., *B.* 39, 365). — Braunviolette bis rotbraune Nadeln (aus Toluol). F: 221°. Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol, leicht in siedendem Toluol und Eisessig. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 5,7-Dinitro-2-amino-9-phenyl-acridin (Syst. No. 3401).

**N,N'-p-Phenylen-bis-[3,5-dinitro-2-amino-benzophenon], N,N'-Bis-[4,6-dinitro-2-benzoyl-phenyl]-p-phenylendiamin**  $C_{38}H_{20}O_{10}N_8 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH]_2 \cdot C_6H_4$ . *B.* Neben 3,5-Dinitro-2-[4-amino-anilino]-benzophenon aus 1,5 g (1 Mol.-Gew.) 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon und 0,6 g (1 Mol.-Gew.) p-Phenylendiamin in 20 ccm siedendem Amylalkohol (U., B., *B.* 39, 367). — Ziegelrote Blättchen (aus Anilin). F: 318°. Unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig löslich in Toluol und Eisessig, schwer in siedendem Anilin; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun. — Liefert mit konz. Schwefelsäure bei 100° die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3501).



## 3-Amino-benzophenon und seine Derivate.

**3-Amino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) mit salzsaurem Zinnchlorür (GEIGY, KÖNIGS, *B.* 18, 2401). — Gelbe, verfilzte Nadeln (aus viel heißem Wasser). *F*: 87°; schwer löslich in Wasser, viel leichter in Alkohol und Äther (G., K.). Läßt sich durch Diazotierung in schwefelsaurer Lösung und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung auf 35° in 3-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 157) überführen (SMITH, *B.* 24, 4044). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). *F*: 187° (G., K.).

**3-Dimethylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus seinem Jodmethylat (s. u.) durch Erhitzen im Vakuum auf 205° (BAEYER, *A.* 354, 189). — Hellgelbliche Tafeln (aus Alkohol). *F*: 47°. — Liefert bei der Reduktion in verdünnter alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam 3-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696).

**Jodmethylat, Trimethyl-[3-benzoyl-phenyl]-ammoniumjodid**  $C_{16}H_{16}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3I$ . *B.* Man behandelt 3-Amino-benzophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge und setzt das Reaktionsprodukt mit Kaliumjodid um (B., *A.* 354, 188). — Nadeln (aus Alkohol).

**4,4'-Dichlor-3-amino-benzophenon**  $C_{13}H_9ONCl_2 = C_6H_4Cl \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4,4'-Dichlor-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorürlösung (MONTAGNE, *R.* 21, 27). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 140,5°. *Kp*<sub>11</sub>: 280°. Unlöslich in verdünnten Säuren. Liefert beim Erhitzen mit Kaliumpermanganatlösung 4-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 340).

**3'-Brom-x,x'-dinitro-3-amino-benzophenon**  $C_{13}H_8O_5N_3Br = O_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 3,3'-Dibrom-x,x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit 25%igem wäßrigem Ammoniak und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 130° (KUNCKELL, *B.* 37, 3485). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 250°. Schwer löslich in konz. Salzsäure.

**3-Amino-α,α-bis-äthylsulfon-diphenylmethan**  $C_{17}H_{21}O_4NS_2 = C_6H_5 \cdot C(SO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-α,α-bis-äthylsulfon-diphenylmethan (Bd. VII, S. 430) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (POSNER, *B.* 35, 2353, 2354). — Fast weißes kristallinisches Pulver (aus Alkohol). *F*: 183–184°. — Hydrochlorid. Nadeln. *F*: 201°. Schwer löslich in verd. Salzsäure.

## 4-Amino-benzophenon und seine Derivate.

**4-Amino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit Zinn und Eisessig (BAEYER, VILLIGER, *B.* 37, 605; vgl. BAE., LÖHR, *B.* 23, 1626). Durch Erhitzen von Benzanilid (Bd. XII, S. 262) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid erhält man 4-Benzamino-benzophenon (S. 83) (HIGGIN, *Soc.* 41, 133); ebendieses entsteht neben 2-Benzamino-benzophenon beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, zweckmäßig unter Zusatz von Zinkchlorid, auf 220–230° (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 394); man zerlegt das 4-Benzamino-benzophenon durch Erhitzen mit verd. Salzsäure (HIG.; vgl. CH.). 4-Amino-benzophenon entsteht ferner durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Phthalanil (Syst. No. 3210) und Benzoylchlorid in Gegenwart von Zinkchlorid auf 180° und Kochen des entstandenen 4-Phthalylamino-benzophenons (Syst. No. 3211) mit alkoh. Kali (DOEBNER, *A.* 210, 267). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 124° (DOE., *A.* 210, 268), 123° (HIG.). Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Eisessig (DOE., *A.* 210, 268). — Liefert beim Erhitzen mit der fünffachen Menge trocknen Chlorzinks zum Schmelzen neben anderen Zersetzungsprodukten Benzoesäure und Benzanilid (Bd. XII, S. 262) (DINGLINGER, *A.* 311, 153; vgl. auch DOE., *A.* 210, 276). Läßt sich durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsulfatlösung (DOE., *A.* 210, 274) auf 35–40° (SMITH, *B.* 24, 4039) in 4-Oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 158) überführen. Gibt beim Kochen in alkoh. Lösung mit alkalischer Hydroxylaminlösung zwei stereoisomere Oxime (S. 82) (SMITH, *B.* 24, 4038). — Wird beim Kochen mit Chloroform und alkoholischem Kali in 4-Carbylamino-benzophenon (S. 83) übergeführt (DOE., *A.* 210, 271). Liefert beim Erhitzen mit Pyrogallol in konz. Salzsäure auf 100° einen auf Chrombeize violett ziehenden Farbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 58689; *Frdl.* 3, 149). Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Phosphorpentachlorid ein Produkt, aus dem beim Versetzen mit Anilin und Schwefelsäure unter heftiger Reaktion ein Farbsalz des 4,4'-Diamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 742) resultiert (DOE., *B.* 15, 238). Läßt sich durch Behandeln mit Phenylmagnesiumbromid in Äther und Zersetzen des Reaktionsproduktes mit verd. Essigsäure in dimeres Anhydro-[4-amino-triphenylcarbinol]  $C_{24}H_{20}N_2$  (Bd. XIII, S. 740) überführen (BAE., VI., *B.* 36, 2794). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* 4, 753.

$2 C_{13}H_{11}ON + H_2SO_4$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (DOE., A. 210, 269). — Salz der d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745)  $2 C_{13}H_{11}ON + C_{10}H_{16}O_4$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $116^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Aceton;  $[\alpha]_D^{20} + 12,2^\circ$  (in Chloroform;  $p = 5$ ) (HILDITCH, Soc. 95, 337). —  $2 C_{13}H_{11}ON + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (DOE., A. 210, 269).

**4-Amino-benzophenon-oxime**, Phenyl-[4-amino-phenyl]-ketoxime  $C_{13}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Entsteht neben der niedrigerschmelzenden Form (s. u.) bei 2-stdg. Kochen von 4-Amino-benzophenon, gelöst in Alkohol, mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge (SMITH, B. 24, 4038). — Prismen (aus Alkohol). F:  $168^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leichter in Äther und Eisessig.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. s. bei der höherschmelzenden Form. — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $126^\circ$ ; in Alkohol viel löslicher als das höherschmelzende Isomere (S., B. 24, 4039).

**4-Dimethylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{15}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Entsteht beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Benzoesäure und Dimethylanilin mit Phosphorpentoxyd im geschlossenen Rohr auf  $180-200^\circ$  (O. FISCHER, A. 206, 88) neben anderen Produkten<sup>1)</sup>. Durch Digerieren von 4-Amino-benzophenon mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr bei  $100^\circ$  und Schmelzen des entstandenen 4-Dimethylamino-benzophenon-jodmethylats (S. 83) (DOEBNER, A. 210, 270). Bei der Destillation der 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit Barythydrat (LIMPRICHT, SEYLER, A. 307, 307) oder bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes dieser Säure (HALLER, GUYOT, C. r. 126, 1248; Bl. [3] 25, 170). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Carbinolbase des Malachitgrüns, Bd. XIII, S. 743) mit konz. Salzsäure auf  $180^\circ$  (DOEBNER, A. 217, 257). — Darst. Man erhitzt 20 Tle. Benzanilid mit 40 Tln. Dimethylanilin und 20 Tln. Phosphoroxychlorid, so daß die Temperatur des Gemisches nicht  $120^\circ$  überschreitet, kocht nach Beendigung der Reaktion 1–2 Stunden und zerlegt das zunächst entstandene Anil  $C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  durch Eintragen in warme verdünnte Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 45). — Blätter (aus Alkohol). F:  $90^\circ$  (D., A. 217, 257),  $91^\circ$  (L., SEY.),  $92^\circ$  (H., GU.). Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem Alkohol und in Äther (D., A. 217, 257). Sehr schwache Base, wird aus der Lösung in konzentrierten Mineralsäuren durch Wasser gefällt (D., A. 217, 258). — Liefert bei der Reduktion in alkoh. Lösung mit 3%igem Natriumamalgam 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) (ALBRECHT, B. 21, 3293). Gibt beim Behandeln mit Zinkstaub und Eisessig  $\alpha,\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha,\alpha'$ -bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824), beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\alpha,\beta$ -bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 292) (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, B. 39, 3768). Gibt beim Erhitzen mit einer Lösung von Oxalylchlorid in Petroläther oder Äther 4-Dimethylamino-benzophenonchlorid  $C_6H_5 \cdot COCl \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  (vgl. Bd. XIII, S. 903), dessen salzsaures Salz man aus der Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff als äußerst feuchtigkeitsempfindlichen, bei  $110-120^\circ$  schmelzenden, farblosen Niederschlag erhält (STAUDINGER, B. 42, 3980). Wird durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf  $130^\circ$  in 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 1928) übergeführt (WI., GO., B. 39, 3773). Verbindet sich mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung zu 4-Dimethylamino-benzophenon-jodmethylat (S. 83) (D., A. 210, 270). Wird durch Erwärmen mit Phosphortrichlorid auf  $60-70^\circ$  in ein Produkt übergeführt, das beim Erhitzen mit Dimethylanilin Malachitgrün (Bd. XIII, S. 743) liefert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27789; *Frdl.* 1, 84). Kondensation mit aromatischen Aminen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu Farbstoffen: LEMOULT, C. r. 132, 887. 4-Dimethylamino-benzophenon läßt sich durch Methylmagnesiumjodid in Äther + Benzol zunächst in Methyl-phenyl-[4-dimethylamino-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 713) überführen, das bei  $130^\circ$  unter Wasserabspaltung in  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XII, S. 1333) übergeht (FECHT, B. 40, 3902). Über Bildung von analogen Äthylenderivaten durch Einw. von magnesiumorganischen Verbindungen auf 4-Dimethylamino-benzophenon vgl. BUSIGNIES, C. r. 149, 349.

$C_{15}H_{15}ON + HCl$ . Krystalle. F:  $126-130^\circ$  (STAUDINGER, B. 42, 3981).

**4-Dimethylamino-benzophenon-anil**  $C_{21}H_{21}N_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von Benzanilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchstes

<sup>1)</sup> Nach dem für die 4. Auflage dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlusstermin [1. I. 1910] beweist NEUNDLINGER (A. 409, 182), daß das von FISCHER erhaltene 4-Dimethylamino-benzophenon durch Benzoesäure-methylanilid und 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan verunreinigt war.

Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 151°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

**4-Dimethylamino-benzophenon-[2.4-dimethyl-anil]**  $C_{23}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot C( : N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 ) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Benz-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1119) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (H. F., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelbliches Krystallpulver. F: 121°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

**4-Dimethylamino-benzophenon- $\alpha$ -naphthylimid**  $C_{25}H_{22}N_2 = C_6H_5 \cdot C( : N \cdot C_{10}H_7 ) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Benzoyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1233) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid (H. F., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelbliches Krystallpulver (aus Benzol + Ligroin). F: 167°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

**4-Dimethylamino-benzophenon-oxim**  $C_{15}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot C( : N \cdot OH ) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzophenon, salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoholisch-wässriger Lösung (MERCK, D. R. P. 167053; C. 1906 I, 720). — Farblose Prismen. F: 152—154°. — Bei der Einw. von Reduktionsmitteln entsteht 4-Dimethylamino-benzhydramin (Bd. XIII, S. 246).

**4-Dimethylamino-benzophenon-jodmethylat, Trimethyl-[4-benzoyl-phenyl]-ammoniumjodid**  $C_{16}H_{18}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_3$ . B. Aus 4-Amino-benzophenon und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung im Druckrohr bei 100° (DOEBNER, A. 210, 269). — Tafeln (aus heißem Wasser). Schmilzt bei 181° und zerfällt dabei in Methyljodid und 4-Dimethylamino-benzophenon. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**4-Diäthylamino-benzophenon**  $C_{17}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Entsteht, neben Diäthylanilin, beim Erhitzen von 4,4'-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 746) mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 180° (DOEBNER, A. 217, 265). Durch Erwärmen von Benzanilid mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid und Zersetzen des entstandenen Anils mit verdünnter Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Krystalle (aus Alkohol). F: 78° (D.), 78—79° (H. F.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (D.).

**Oxim**  $C_{17}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot C( : N \cdot OH ) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus 4-Diäthylamino-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoholisch-wässriger Lösung (MERCK, D. R. P. 167053; C. 1906 I, 720). — Farblose Nadeln. F: 175—177°.

**4-Methylanilino-benzophenon**  $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von Benzanilid mit Methylphenylamin (Bd. XII, S. 180) und Phosphoroxychlorid und Spaltung des entstandenen Anils mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelblichweiße Krystalle (aus Petrolnaphtha). F: 82°. Kaum noch basisch.

**4-Methylbenzylamino-benzophenon**  $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von Benzanilid mit Methylphenylbenzylamin (Bd. XII, S. 1024) und Phosphoroxychlorid und Zerlegung des entstandenen Anils mit verdünnter Salzsäure (H. F., D. R. P. 41751; *Frdl.* 1, 46). — Gelblichweiße Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 78—79°. Kaum basisch. Fast unlöslich in Salzsäure.

**4-Carbylamino-benzophenon, 4-Isocyan-benzophenon**  $C_{14}H_9ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : C <$ . B. Beim Kochen von 10 g 4-Amino-benzophenon mit 8 g Chloroform und alkoh. Kali; der Alkohol wird verdunstet, der Rückstand mit Wasser versetzt und das 4-Carbylamino-benzophenon durch Äther ausgeschüttelt (DOEBNER, A. 210, 271). — Nadeln (aus stark verdünntem Alkohol). Riecht nur in der Wärme widerlich. F: 118—119°. Mit Wasserdampf flüchtig. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Petroläther. — Sehr beständig gegen Alkalien. Wird von Mineralsäuren in Ameisensäure und 4-Amino-benzophenon gespalten.

**4-Acetamino-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzophenon mit 1 Mol.-Gew. Acetylchlorid (DOEBNER, A. 210, 270). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). F: 153°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

**4-Propionylamino-benzophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . Farblose Platten (aus Alkohol). F: 139° (CHATTAWAY, Soc. 85, 397).

**4-Benzamino-benzophenon**  $C_{20}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anilin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220—230°, zweckmäßig unter Zusatz von Zinkchlorid, neben 2-Benzamino-benzophenon (CHATTAWAY, Soc. 85, 394). Durch Erhitzen von Benzanilid (Bd. XII, S. 262) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid (FRICKE, Soc. 41, 133). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Amino-benzophenon und Benzoylchlorid (DOEBNER, A. 210, 271). — Blättchen (aus Alkohol). F: 152° (D.), 150° (H.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol, in Benzol und Eisessig (D.). Wird durch alkoh. Alkali (D.) oder verd. Salzsäure (H.) in Benzoesäure und 4-Amino-benzophenon gespalten.



**4-Äthoxalylamino-benzophenon**, [4-Benzoyl-phenyl]-oxamidsäure-äthylester  $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Oxal-ester (Bd. II, S. 535) im Druckrohr bei 200° (DINGLINGER, A. 311, 148). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 112°. Löslich in siedendem Wasser, in Alkohol und Äther.

**4-Carbomethoxyamino-benzophenon**, [4-Benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) in absol. Alkohol bei Zimmertemperatur (DINGLINGER, A. 311, 148). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 155°. Zerfällt beim Schmelzen in Methylalkohol und 4-Benzoyl-phenylisocyanat (s. u.).

**4-Carbäthoxyamino-benzophenon**, [4-Benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-äthyl-ester, [4-Benzoyl-phenyl]-urethan  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-benzophenon und Chlorameisensäureäthylester in Äther (DOEBNER, A. 210, 273). Aus 4-Benzoyl-phenylisocyanat (s. u.) und Äthylalkohol (DINGLINGER, A. 311, 149). — Blätter (aus Alkohol). *F.*: 189°; schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in heißem Alkohol, leicht in Chloroform, Äther und siedendem Eisessig (DOE.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in 4-Amino-benzophenon, Kohlendioxyd und Äthylalkohol (DOE.).

**N,N'-Bis-[4-benzoyl-phenyl]-harnstoff**  $C_{27}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CO$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzophenon mit 4-Benzoyl-phenylisocyanat (s. u.) in Benzol-lösung oder beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd (Bd. III, S. 13) in die siedende Lösung von 4-Amino-benzophenon in wasserfreiem Benzol (DINGLINGER, A. 311, 150). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 189°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

**4-Thioureido-benzophenon**, [4-Benzoyl-phenyl]-thioharnstoff  $C_{14}H_{11}ON_2S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2$ . *B.* Beim Kochen von 4-Benzoyl-phenylsenföhl (s. u.) mit alkoh. Ammoniak (DI., A. 311, 151). — Blättchen. *F.*: 198°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol.

**N,N'-Bis-[4-Benzoyl-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{27}H_{20}O_2N_2S = (C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CS$ . *B.* Bei mehrtägigem Kochen von 4-Amino-benzophenon mit Schwefelkohlenstoff und absol. Alkohol unter Zusatz von etwas Kali (DOEBNER, A. 210, 273). — Blättchen (aus absol. Alkohol). *F.*: 166°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, leichter in Chloroform.

**4-Carbonylamino-benzophenon**, 4-Benzoyl-phenylisocyanat, 4-Benzoyl-phenyl-carbonimid  $C_{14}H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CO$ . *B.* Aus [4-Benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester (s. o.) durch Schmelzen (DINGLINGER, A. 311, 149). — Gelbes, körniges Pulver (aus Benzol). *F.*: 201°. Unlöslich in Petroläther, löslich in Äther. Zersetzt sich bei längerem Aufbewahren teilweise.

**4-Thiocarbonylamino-benzophenon**, 4-Benzoyl-phenylisothiocyanat, 4-Benzoyl-phenylsenföhl  $C_{14}H_9ONS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot CS$ . *B.* Aus N,N'-Bis-[4-benzoyl-phenyl]-thioharnstoff (s. o.) beim Destillieren mit Phosphorsäure (D: 1,7) (DI., A. 311, 150). — Krystalle (aus Äther oder Benzol). *F.*: 122°.

**4-Benzoyl-anil des Cinnamoylameisensäure-[4-benzoyl-anilids],  $\alpha$ -[4-Benzoyl-phenylimino]- $\beta$ -benzal-propionsäure-[4-benzoyl-phenylamid]**  $C_{28}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C(=N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzophenon mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in absolut-alkoholischer Lösung (DI., A. 311, 152). — Weiße Nadeln (aus Eisessig). *F.*: 180°.

**4-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt eine alkoholische Lösung von 4-Acetamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, Soc. 85, 396). — Farblose Platten (aus Petroläther). *F.*: 124° (CH., Soc. 85, 396). — Lagert sich beim Stehen in Chloroform-Eisessiglösung in 3-Chlor-4-acetamino-benzophenon um (CH., Soc. 85, 342).

**4-[Propionyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Propionylamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CH., Soc. 85, 397). — Farblose Prismen (aus Petroläther). *F.*: 129°.

**4-[Benzoyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Benzamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Kaliumhypochloritlösung (CH., Soc. 85, 397). — Farblose Platten (aus Petroläther). *F.*: 107°.



**4-[Acetyl-brom-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Acetamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (Ch., *Soc.* 85, 397). — Blaßgelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 151°.

**4-[Propionyl-brom-amino]-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Propionylamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (Ch., *Soc.* 85, 397). — Blaßgelbe Platten (aus Petroläther). F: 123°.

**4-[Benzoyl-brom-amino]-benzophenon**  $C_{20}H_{14}O_2NBr = C_6H_5 \cdot CO \cdot N_6H_4 \cdot NBr \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Benzamino-benzophenon zu einer etwas Quecksilberoxyd enthaltenden Lösung von unterbromiger Säure (Ch., *Soc.* 85, 397). — Gelbe Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 93°.

**4-Benzolsulfamino-benzophenon**  $C_{19}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 156° (Ch., *Soc.* 85, 397).

**4-p-Toluolsulfamino-benzophenon**  $C_{20}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 184° (Ch., *Soc.* 85, 398).

**4-[(d-Campher)-β-sulfonylamino]-benzophenon<sup>1)</sup>**  $C_{23}H_{25}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_8H_{13} \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \\ CH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Man erhitzt 4-Amino-benzophenon mit [d-Campher]-β-sulfochlorid (Bd. XI, S. 316) auf dem Wasserbade (HILDITCH, *Soc.* 95, 339). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 168°. [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>20</sup>: +57,1° (in Chloroform; p = 5).

**4-[Benzolsulfonyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{19}H_{14}O_3NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-Benzolsulfamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 397). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 114°.

**4-[p-Toluolsulfonyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{20}H_{16}O_3NClS = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NCl \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 4-p-Toluolsulfamino-benzophenon zu einer überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden, gekühlten Lösung von Kaliumhypochlorit (Ch., *Soc.* 85, 398). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 116°.

**4-Nitrosamino-benzophenon**  $C_{13}H_{10}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot NO$  s. Syst. No. 2200.

**3-Chlor-4-amino-benzophenon**  $C_{13}H_{10}ONCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, *Soc.* 85, 342). — Farblose Prismen (aus Chloroform + Petroläther). F: 140°.

**3-Chlor-4-acetamino-benzophenon**  $C_{15}H_{12}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-[Acetyl-chlor-amino]-benzophenon (S. 84) beim Stehen in Chloroform-Eisessiglösung (Ch., *Soc.* 85, 342). — Farblose Platten (aus Alkohol). F: 99,5°.

**3-Chlor-4-propionylamino-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 107,5° (Ch., *Soc.* 85, 343).

**3-Chlor-4-benzamino-benzophenon**  $C_{20}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 126°; schwer löslich in Alkohol (Ch., *Soc.* 85, 342).

**3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Chlor-4-acetamino-benzophenon in alkoh. Lösung und einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Kaliumhypochlorit (Ch., *Soc.* 85, 342). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 102°. — Verwandelt sich beim Erhitzen in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig auf 130–140° in 3,5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon.

**3-Chlor-4-[propionyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{16}H_{13}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 3-Chlor-4-propionylamino-benzophenon in alkoh. Lösung und einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Kaliumhypochlorit (Ch., *Soc.* 85, 343). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 114°.

**3-Chlor-4-[benzoyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{20}H_{13}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NCl \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Chlor-4-benzamino-benzophenon in alkoh. Lösung und einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Lösung von Kaliumhypochlorit (Ch., *Soc.* 85, 343). — Farblose Prismen (aus Petroläther). F: 123°.

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Campher“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 117.

**3.5-Dichlor-4-amino-benzophenon**  $C_{15}H_9ONCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon durch Kochen mit alkoh. Salzsäure (CH., Soc. 85, 345). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F: 137°.

**3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon**  $C_{15}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen einer Lösung von 3-Chlor-4-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon in chlorwasserstoffhaltigem Eisessig auf 130—140° (CH., Soc. 85, 344). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 185°.

**3.5-Dichlor-4-[acetyl-chlor-amino]-benzophenon**  $C_{15}H_{10}O_2NCl_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Man gibt eine alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-4-acetamino-benzophenon zu einer eiskalten, überschüssiges Kaliumdicarbonat enthaltenden Kaliumhypochloritlösung (CH., Soc. 85, 345). — Farblose Platten (aus Chloroform + Petroläther). F: 118°.

**3-Nitro-4-amino-benzophenon**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) und alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 130° (SCHÖFF, B. 24, 3772). — Gelbe Nadelchen. F: 135°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**3-Nitro-4-äthylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-benzophenon und alkoh. Äthylamin (SCH., B. 24, 3772). — Gelbe Nadeln. F: 99—100°.

**3-Nitro-4-anilino-benzophenon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzophenon mit Anilin (SCH., B. 24, 3772). — Orange-farbene Nadeln (aus Alkohol). F: 157°.

**3'-Nitro-4-dimethylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von [3-Nitro-benzoesäure]-anilid (Bd. XII, S. 267) mit Dimethylanilin und Phosphoroxchlorid im Wasserbade und Zerlegung des entstandenen Produkts mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 42853; *Frdl.* 1, 598). — Gelbes Krystallpulver. F: 173°. Schwer löslich in Alkohol.

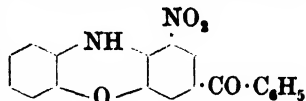
**4'-Brom-3-nitro-4-amino-benzophenon**  $C_{13}H_9O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 426) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 130° (SCHÖFF, B. 24, 3773). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 171°.

**4'-Brom-3-nitro-4-anilino-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_3N_2Br = C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4.4'-Dibrom-3-nitro-benzophenon und Anilin (SCH., B. 24, 3773). — Gelbe Nadeln. F: 180°.

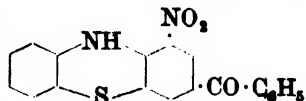
**3.5-Dinitro-4-amino-benzophenon**  $C_{13}H_8O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) in Alkohol beim Kochen mit wäßr. Ammoniak (ULLMANN, A. 366, 99). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe.

**3.5-Dinitro-4-anilino-benzophenon**  $C_{15}H_{12}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon mit Anilin in Alkohol (U., A. 366, 99). — Orange-gelbe Nadeln. F: 211°. Kaum löslich in heißem Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig.

**3.5-Dinitro-4-[2-oxy-anilino]-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in Alkohol (U., A. 366, 100). — Ziegelrote Krystalle. F: 220° (Zers.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, leicht in heißem Eisessig. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge das 4-Nitro-2-benzoyl-phenoxazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4286).



**3.5-Dinitro-4-[2-mercapto-anilino]-benzophenon**  $C_{15}H_{13}O_5N_4S = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SH$ . *B.* Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzophenon und salzsaurem 2-Amino-thiophenol in siedendem Alkohol (U., A. 366, 101). — Gelbe Krystalle. F: gegen 200° (Zers.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Benzol mit Orangefarbe. — Liefert beim Kochen mit Alkohol und Natronlauge das 4-Nitro-2-benzoyl-phenthiazin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4286).



**3'-Brom-x.x'-dinitro-4-amino-benzophenon**  $C_{13}H_8O_5N_4Br = O_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Durch 12-stdg. Erhitzen von 3.4'-Dibrom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) oder von 4'-Chlor-3-brom-x.x'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit konzentriert-wäßrigem Ammoniak und etwas Alkohol auf 130° (KUNCKEL, B. 37, 3485). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig; unlöslich in Chloroform.

*Diaminoderivate des Benzophenons.***2.2'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.**

**2.2'-Diamino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ . *B.* Bei der Reduktion von 2.2'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinn und Salzsäure (STAEDEL, *A.* 218, 349) oder mit Eisenpulver und Eisessig (HEYL, *J. pr.* [2] 59, 436). Entsteht neben 2.2'-Diamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 237) bei der Behandlung von 2.2'-Dinitro-diphenylmethan (Bd. V, S. 595) mit Eisen und Essigsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (BERTRAM, *J. pr.* [2] 65, 331). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol), gelbe Säulen (aus Benzol). *F.*: 134—135° (ST., *A.* 263, 171), 132—133° (HEYL, *J. pr.* [2] 59, 438). — Beim Erhitzen von 2.2'-Diamino-benzophenon mit Zinkstaub entsteht (neben anderen Produkten) Acridin (Syst. No. 3088) (ST., *B.* 27, 3362). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder mit  $ZnCl_2$  entsteht Acridin (Syst. No. 3187) (ST., *B.* 27, 3362). Läßt sich durch Diazotierung in Bis-diazoniumsalze (Syst. No. 2200) überführen (H., *B.* 31, 3033; *J. pr.* [2] 59, 444; B., *J. pr.* [2] 65, 338). Wird durch Diazotieren und darauffolgendes Verkochen mit Wasser in 1-Oxyfluoren (Bd. VIII, S. 188) und Xanthon (Syst. No. 2467) übergeführt (ST., *A.* 263, 175; *B.* 28, 111; H., *B.* 31, 3034; *J. pr.* [2] 59, 441). Läßt sich nicht in ein Oxim oder Phenylhydrazon verwandeln (B., *J. pr.* [2] 65, 340). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2HCl$ . Weiße, am Licht sich rötende Blättchen. Wird beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zerlegt (B., *J. pr.* [2] 65, 335; vgl. ST., *A.* 218, 349). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2HBr$ . Blätter. Wird durch Wasser und Alkohol bereits bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt (B., *J. pr.* [2] 65, 335). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + H_2SO_4 + xH_2O$ . Gelbe, verwitternde Prismen. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser (B., *J. pr.* [2] 65, 336). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2H_2SO_4$ . Rötliche Nadelchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (B., *J. pr.* [2] 65, 337). — Pikrat  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2C_6H_5O_7N_3$ . Orangefarbene Nadelbüschel (aus Alkohol). Zersetzt sich zwischen 164 und 165°; leicht löslich in Alkohol und warmem Wasser, schwer in Äther (B., *J. pr.* [2] 65, 337).

**2.2'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-2.2'-diamino-benzophenon**  $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ . *B.* Aus bromwasserstoffsäurem 2.2'-Diamino-benzophenon durch Methylalkohol im Druckrohr bei 100° (BERTRAM, *J. pr.* [2] 65, 340). Aus N.N-Dimethyl-anthraniolsäure-methylester (Syst. No. 1894) und 2-Dimethylamino-phenylmagnesiumjodid (Syst. No. 2337) in Äther (BÄYER, *B.* 38, 2764). — Gelbe Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 117—118° (BE.), 122° (BAE., *B.* 38, 2765; *A.* 354, 192). Mit Wasserdampf flüchtig (BE.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser (BE.). In Eisessig mit gelber Farbe löslich; in Mineralsäuren farblos löslich (BAE., *B.* 38, 2765). — Wird bei gelinder Reduktion nicht angegriffen, bei energischer unter Abspaltung von Dimethylanilin zersetzt (BE.). Gibt kein Oxim, Phenylhydrazon oder Imid (BE.). —  $C_{17}H_{20}ON_2 + 2H_2SO_4$ . Weißgelbe Nadelchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (BE.). — Pikrat  $C_{17}H_{20}ON_2 + 2C_6H_5O_7N_3$ . Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160—162°; löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther und Wasser (BE.).

**2.2'-Bis-acetamino-benzophenon**  $C_{17}H_{19}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . *B.* Aus 2.2'-Diamino-benzophenon und Essigsäureanhydrid (STAEDEL, *A.* 218, 349; BERTRAM, *J. pr.* [2] 65, 338). Aus 2.2'-Diamino-benzophenon, gelöst in Alkohol, mit etwas mehr als der bezeichneten Menge Thioessigsäure auf dem Wasserbade (HEYL, *J. pr.* [2] 59, 438). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol); gelbe Prismen (aus Essigester). *F.*: 154° (H., *B.* 31, 3033; *J. pr.* [2] 59, 438; B.).

**2.3'-Diamino-benzophenon und sein Derivat.**

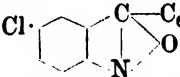
**2.3'-Diamino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ . *B.* Bei der Reduktion von 2.3'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinnchlorür und Salzsäure (STAEDEL, *A.* 263, 173). — Goldgelbe Tafelchen und Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Gelbbraune, in Alkohol sehr leicht lösliche Tafelchen.

**2.3'-Bis-acetamino-benzophenon**  $C_{17}H_{19}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . Säulchen. *F.*: 167° (STAE., *A.* 263, 173).

**2.4'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.**

**2.4'-Diamino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ . *B.* Bei der Reduktion von 2.4'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinnchlorür und Salzsäure (STAEDEL, *A.* 263, 171). — *Darst.* 2.4'-Dinitro-benzophenon wird in Eisessig gelöst und durch Eingießen der Lösung in Wasser als sehr fein verteilter Niederschlag gefällt; zur innigen Mischung des getrockneten Niederschlages mit 3 Tln. Eisenpulver werden allmählich  $1\frac{1}{2}$  Tle. Eisessig hinzugegeben; zuletzt wird erwärmt, die mit Soda verriebene Masse mit Wasser angefeuchtet und mit Alkohol extrahiert (BENÖHR, *J. pr.* [2] 65, 310). — Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 128—129°; leicht löslich in Alkohol (ST.). — Liefert weder ein Oxim noch ein Phenylhydrazon (B.). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2HBr$ . Tafelförmige Krystalle, die beim Trocknen Bromwasserstoff verlieren (B.).

**2,4'-Bis-acetamino-benzophenon**  $C_{17}H_{15}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . B. Aus 2,4'-Diamino-benzophenon durch Acetanhydrid (STAEDEL, A. 283, 172; BENÖHR, J. pr. [2] 65, 312) oder Thioessigsäure (B.). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 170° (B.).

**5-Chlor-2-amino-4'-dimethylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{15}ON_2Cl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 5-Chlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-anthranil (s. nebenstehende Formel)  Cl. (Syst. No. 4345) mit Zinkstaub in saurer Lösung (ZINCKE, PRENTZELL, B. 38, 4120). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 185°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, weniger leicht in Alkohol, Äther. — Hydrochlorid. Tafeln. Wird von Wasser und Alkohol zerlegt.

**5-Chlor-4'-dimethylamino-2-acetamino-benzophenon**  $C_{17}H_{17}O_2N_2Cl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 5-Chlor-2-amino-4'-dimethylamino-benzophenon durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., P., B. 38, 4121). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 132°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig.

### 3,3'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

**3,3'-Diamino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ . B. Aus 3,3'-Dinitrobenzophenon (Bd. VII, S. 427) bei der Reduktion mit alkoh. Schwefelammonium (CHANCEL, A. 72, 281), mit Zinn und Salzsäure (STAEDEL, A. 194, 356) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, RÜDT, B. 27, 2296) in Eisessig (BAEYER, A. 354, 193). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170—171° (St., A. 283, 170), 173—174° (G., R.). Die aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierte Verbindung schäumt beim Erhitzen auf; der Rückstand schmilzt bei 173° (B.). Fast unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther (Ch.). — Wird von überschüssigem Natriumamalgam und Alkohol zu 3,3'-Diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) reduziert (St., A. 218, 351). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2HCl$ . Tafeln (St., A. 194, 359). —  $C_{13}H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbes Pulver (Ch.).

**Oxim**  $C_{13}H_{11}ON_3 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C:N \cdot OH$ . B. Bei eintägigem Kochen von 3,3'-Diamino-benzophenon mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol unter Zusatz von etwas konz. Salzsäure (MÜNCHMEYER, B. 20, 511). — Krystalle (aus Äther). F: 177—178°.

**3,3'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-3,3'-diamino-benzophenon**  $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ . B. Man methyliert 3,3'-Diamino-benzophenon mit Dimethylsulfat und Natronlauge erschöpfend, führt das erhaltene methylschwefelsaure Salz mit Kaliumjodid in das entsprechende Jodid über und erhitzt letzteres im Vakuum (BAEYER, A. 354, 193). — Gelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 59—60°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Farblos löslich in Säuren.

**3,3'-Bis-acetamino-benzophenon**  $C_{17}H_{15}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . B. Aus 3,3'-Diamino-benzophenon und Essigsäureanhydrid (STAEDEL, A. 194, 360). — Sechseckige Doppelpyramiden. F: 226—227° (St., A. 283, 171).

### 3,4'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

**3,4'-Diamino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ . B. Bei der Reduktion von 3,4'-Dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 427) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, RÜDT, B. 27, 2294). — Nadeln mit  $H_2O$  (aus verd. Alkohol) (STAEDEL, A. 283, 174). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 98—100°, und nach dem Entwässern bei 125—126° (St.). Schmilzt bei 131—132° (BAEYER, A. 354, 179). Leicht löslich in Alkohol (St.).

**3,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-3,4'-diamino-benzophenon**  $C_{17}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ . B. Man erhitzt das Hydrobromid des 3,4'-Diamino-benzophenons mit Methylalkohol im Druckrohr auf 140—145°, dann nach Zusatz von konz. Bromwasserstoffsäure auf die gleiche Temperatur und schließlich mit Ammoniak auf 180° (BAEYER, A. 354, 190). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Äther). F: 77—78,5°. — Hydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 278—280° (Zers.). Wird von Wasser zersetzt. —  $C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Dunkelgoldgelbe Tafeln. Färbt sich bei 100° dunkel, zersetzt sich bei 200°.

**3,4'-Bis-acetamino-benzophenon**  $C_{17}H_{15}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . Nadelchen (aus Alkohol). F: 218° (GATTERMANN, RÜDT, B. 27, 2294).

### 4,4'-Diamino-benzophenon und seine Derivate.

**4,4'-Diamino-benzophenon**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CO$ . B. Aus 4,4'-Dinitrobenzophenon (Bd. VII, S. 428) mit Zinn und Salzsäure unter Zusatz von Alkohol (STAEDEL, SAUER, B. 11, 1747; St., A. 218, 344) oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (BILTZ, A. 296, 226). Bei der Einw. von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd auf Parafuchsin (Bd. XIII, S. 750) (GEORGIEVICS, B. 38, 886). Bei längerem Kochen von Parafuchsin oder von Fuchsin mit Salzsäure (WICHELHAUS, B. 19, 110; 22, 988). — Prismatische Nadeln

(aus verd. Alkohol). Hexagonal rhomboedrisch (DEECKE, A. 296, 227; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 91). F: 237° (W., B. 19, 110; 22, 988), 239° (St., HAASE, B. 23, 2578), 244° (korr.) (BILTZ, A. 296, 226). Leicht löslich in Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser, gar nicht in kaltem; zersetzt sich beim Kochen mit Wasser (St., SAUER, B. 11, 1747; St., A. 218, 346). Läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure in 4,4'-Dioxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 316) überführen (St., SAUER; St., A. 218, 354). Verwendung von 4,4'-Diamino-benzophenon zur Darstellung von Azofarbstoffen: WICHELHAUS, D. R. P. 39958; *Frdl.* 1, 527. 4,4'-Diamino-benzophenon liefert beim Erhitzen mit salzsaurem m-Phenylendiamin einen braungelben Acridinfarbstoff (Höchster Farbw., D. R. P. 89660; *Frdl.* 4, 1041). —  $C_{13}H_{12}ON_2 + 2 HCl$ . Tafeln (St., SAUER; St., A. 218, 345). —  $C_{13}H_{12}ON_2 + H_2SO_4$ . Nadelchen (aus Alkohol) (St., A. 218, 347). —  $C_{13}H_{12}ON_2 + 2 HCl + 2 SnCl_2$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser (St., SAUER; St., A. 218, 345).

*Funktionelle Derivate des 4,4'-Diamino-benzophenons.*

**4,4'-Bis-methylamino-benzophenon**  $C_{15}H_{16}ON_2 = (CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . B. Aus 4,4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon (S. 99) durch Kochen mit Mineralsäure (v. BRAUN, B. 37, 2677). — Gelbe Krusten. F: 130°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, weniger in Äther, fast unlöslich in Petroläther. Die Lösungen in neutralen Mitteln und in Säuren sind stark gelb gefärbt. Liefert mit Bromcyan 4,4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon zurück. —  $C_{15}H_{16}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen, ziemlich löslich in Wasser.

**4,4'-Bis-methylamino-benzophenon-imid**  $C_{15}H_{17}N_3 = (CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C \cdot NH$ . B. Das Hydrochlorid entsteht durch Erhitzen eines Gemenges von 4,4'-Bis-methylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239), Schwefel, Kochsalz und Salmiak im Ammoniakstrome (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 68011; *Frdl.* 3, 92). — Hydrochlorid. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt tannierte Baumwolle grünstichig gelb.

**4-Methylamino-4'-dimethylamino-benzophenon**  $C_{16}H_{18}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei schwachem Erwärmen von 4-Dimethylamino-4'-methylnitrosamino-benzophenon (S. 99) mit konz. Salzsäure und Alkohol (HERZBERG, POLONOWSKY, B. 24, 3198). — Blättchen (aus Alkohol). F: 203—204°.

**4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Tetramethyl-4,4'-diamino-benzophenon, Michlersches Keton**  $C_{14}H_{20}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ .

*Bildung.*

Man leitet in Dimethylanilin bei gewöhnlicher Temperatur solange Phosgen ein, bis die Gewichtszunahme der theoretisch erforderlichen Menge entspricht, fällt mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (MICHLER, B. 9, 716; MICHLER, DUFERTUIS, B. 9, 1900; vgl. hierzu auch MICHLER, MORO, B. 12, 1168). MICHLERSCHES Keton entsteht auch bei Einw. von Chloranil auf 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) in der Wärme (KLEGL, B. 39, 1274). Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERSCHEM Hydrol, Bd. XIII, S. 698) durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 125° (ROSENSTIEHL, Bl. [3] 13, 273). Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imid (Auramin; S. 91) durch Einw. von verd. Mineralsäuren (FEHRMANN, B. 20, 2848). Durch Erwärmen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (Syst. No. 1905) und Anilin oder aus 4-Dimethylamino-benzoesäure und Anilin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxchlorid und Zerlegen des Kondensationsproduktes (N-Phenyl-auramin) mit verd. Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24, 25). Aus Krystallviolett (Bd. XIII, S. 755) beim Kochen mit Salzsäure (WICHELHAUS, B. 19, 109) oder bei der Einw. von Natronlauge in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd (v. GEORGIEVICS, B. 38, 886). Durch Erhitzen von Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-glykolsäure-äthylester (Syst. No. 1911) mit konz. Schwefelsäure auf 140° (GUYOT, C. r. 144, 1052, 1121; Bl. [4] 1, 935, 941).

*Physikalische Eigenschaften.*

Blättchen (aus Alkohol). F: 172—172,5° (FEHRMANN, B. 20, 2845), 173—174° (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24, 25), 174° (korr.) (GRAEBE, B. 20, 3262; VAN ROMBURGH, R. 6, 366). Siedet unter erheblicher Zersetzung oberhalb 360° (GRAEBE, B. 20, 3262). Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in Alkohol, sehr wenig in Äther, sehr leicht in warmem Benzol (FEHRMANN, B. 20, 2845). Absorptionsspektrum: BALY, MARSDEN, Soc. 93, 2111. Bindungsvermögen für Chlorwasserstoff: KAUFER, KUNZ, B. 42, 391. Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: VIGNON, Bl. [3] 7, 657.

*Chemisches Verhalten.*

Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung entsteht 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLERSCHES Hydrol, Bd. XIII, S. 698) (MICHLER, DUFERTUIS, B. 9, 1900; NATHANSOHN, P. MÜLLER, B. 22, 1879; MÖHLAU, HEINZE, B. 35, 360; BIKLECKI,

KOLENIEW, *Anzeiger Akad. Wiss. Krakau* 1908, 303; *C.* 1908 II, 877). Dieselbe Verbindung erhält man bei der Reduktion von MICHLERSchem Keton mit Natrium in Äthylalkohol (KLAGES, ALLENDORFF, *B.* 31, 1002) oder Amylalkohol (MÖHLAU, KLOPPER, *B.* 32, 2148) oder mit Zinkstaub in amyalkoholisch-alkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 27032; *Frdl.* 1, 76). Bei der elektrolytischen Reduktion von MICHLERSchem Keton entstehen im allgemeinen nebeneinander 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (KAUFFMANN, *Z. El. Ch.* 4, 461; ELBS, *Z. El. Ch.* 7, 644; ELBS, BRANDI, *Z. El. Ch.* 8, 786; ESCHERICH, MOEST, *Z. El. Ch.* 8, 850; Höchster Farbw., D. R. P. 168273; *C.* 1906 I, 1198) und Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824) (ESCHERICH, MOEST, *Z. El. Ch.* 8, 850). Durch Einhaltung geeigneter Versuchsbedingungen läßt sich die Bildung eines jeden der beiden Produkte auf Kosten des anderen stark begünstigen (ESCHERICH, MOEST, *Z. El. Ch.* 8, 849). Beim Erhitzen von MICHLERSchem Keton mit Zinkstaub entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) (NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* 22, 1882). MICHLERSches Keton liefert mit 2 Mol.-Gew. Brom in Chloroform 3.3'(1)-Dibrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (GRIMAU, *C. r.* 126, 1118), mit überschüssigem Brom in Eisessig 3.5.3'.5'-Tetrabrom-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* 22, 1883; vgl. ELION, *R.* 44 [1925], 101). Läßt man etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter guter Kühlung in die Lösung von MICHLERSchem Keton in verd. Salzsäure einfließen, so erhält man 4-Dimethylamino-4'-methylnitrosamino-benzophenon (S. 99) (BISCHOFF, *B.* 21, 2453; 22, 337; HERZBERG, POLONOWSKY, *B.* 24, 3198). Beim Erwärmen von MICHLERSchem Keton mit der äquimolekularen Menge Salpeter in konz. Schwefelsäure erhält man 3-Nitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* 22, 1883; vgl. KLIEGL, *B.* 39, 1266, 1267); mit 2 Mol.-Gew. Salpeter in konz. Schwefelsäure entsteht 3.3'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon (S. 100) (GRIMAU, *C. r.* 126, 1117; vgl. KLIEGL, *B.* 39, 1266, 1267). Beim Kochen von MICHLERSchem Keton mit 10–12 Tln. Salpetersäure (D. 1.4) entsteht 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon (S. 100) (VAN ROMBURGH, *R.* 6, 367). Zur Überführung von MICHLERSchem Keton in eine Mono- und eine Disulfonsäure vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 38789; *Frdl.* 1, 93. Durch Zusammenschmelzen von MICHLERSchem Keton mit Phosphorpentasulfid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 39074; *Frdl.* 1, 97) oder durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid und Einw. von Schwefelwasserstoff auf das Reaktionsprodukt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 40374; *Frdl.* 1, 97) entsteht 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (S. 100). Läßt sich durch Erhitzen mit Salmiak in Gegenwart von Chlorzink leicht in salzsaures Auramin (S. 91) überführen (Bd. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* 1, 99; vgl. D. R. P. 38433; *Frdl.* 1, 102; PRUD'HOMME, *Bl.* [3] 35, 668). Über die Geschwindigkeit der Abspaltung von Methylgruppen beim Kochen von MICHLERSchem Keton mit Jodwasserstoffsäure vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 859, 870. Durch Erhitzen von MICHLERSchem Keton mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170–175° erhält man 4-Dimethylamino-4'-methylbenzylamino-benzophenon; mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid entsteht 4.4'-Bis-methylbenzylamino-benzophenon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 72808; *Frdl.* 3, 84). Einw. von Thiophenol auf MICHLERSches Keton in Gegenwart von Phosphoroxychlorid: VOROČEK, JELÍNEK, *B.* 40, 410. MICHLERSches Keton liefert mit  $\alpha$ -Naphthol in Gegenwart von Phosphoroxychlorid und Zinkholblau  $\alpha$ -Naphtholblau (S. 128) (EWER & PICK, D. R. P. 31321; *Frdl.* 1, 90; vgl. NOELTING, SAAS, *B.* 46 [1913], 961). Läßt sich durch Einw. von Phosphorpentachlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Brenzcatechin und konz. Schwefelsäure in Protoblau (Bd. XIII, S. 841) überführen (SACHS, THONET, *B.* 37, 3332). Gibt beim Erhitzen mit Resorcin auf 180° Dimethylanilin, eine Verbindung  $C_{10}H_{20}O_2N_2$  (S. 91) und als Hauptprodukt eine braune, fluoreszierende Substanz (R. MEYER, FROSTENHAUER, *B.* 40, 1448). Kondensiert sich mit 1.2-, 2.3- und 2.7-Dioxy-naphthalin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen, die auf Chrombeize graublau bezw. blau bezw. grün färben (B. A. S. F., D. R. P. 59868; *Frdl.* 3, 147). Mit Pyrogallol entsteht auf analoge Weise ein Triphenylmethanfarbstoff, der auf Chrombeize violett färbt (B. A. S. F., D. R. P. 59869). Derselbe Farbstoff wird aus MICHLERSchem Keton und Pyrogallol beim Erwärmen in verdünnter salzsaurer oder schwefelsaurer Lösung erhalten (G. f. chem. Ind., D. R. P. 61326; *Frdl.* 3, 150). Beim Erhitzen von MICHLERSchem Keton mit Benzylchlorid auf 190° erhält man 4.4'-Bis-[benzoylmethylamino]-benzophenon (NATHANSOHN, MÜLLER, *B.* 22, 1877). Beim Behandeln von MICHLERSchem Keton mit Oxalylchlorid in Benzol, Dichloräthylen oder Chloroform, sowie beim Erhitzen mit Phosgen in Toluol im geschlossenen Rohr auf 100° entsteht die chinoide Form des Tetramethyldiaminobenzophenonchlorids (Bd. XIII, S. 246) (STAUDINGER, *B.* 42, 3981). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes des MICHLERSchen Ketons mit Oxalylchlorid im geschlossenen Rohr auf 100° oder in siedendem Benzol erhält man die benzoide Form des Tetramethyldiaminobenzophenonchlorids (STAU., *B.* 42, 3983). Beim Erhitzen von MICHLERSchem Keton mit Anilin bis auf 280° entsteht N-Phenyl-auramin (S. 93) (GRAEBE, *B.* 35, 2619); beim Verschmelzen des Ketons mit salzsaurem Anilin bildet sich salzsaures N-Phenyl-auramin (B. A. S. F., D. R. P. 29060; *Frdl.* 1, 101; FEHRMANN, *B.* 20, 2851). MICHLERSches Keton kondensiert sich mit verschiedenen sekundären und tertiären



Aminen bei Gegenwart von Phosphortrichlorid, Phosphoroxychlorid, Aluminiumchlorid, Phosgen usw., mit gewissen sekundären Aminen auch bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure, zu Triphenylmethanfarbstoffen (B. A. S. F., D. R. P. 27789; *Frdd.* 1, 80; LEMOULT, *C. r.* 132, 885). So erhält man mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphortrichlorid oder Phosphoroxychlorid usw. Krystallviolett (Bd. XIII, S. 755) (B. A. S. F., D. R. P. 27789; *Frdd.* 1, 80). Bei der Kondensation mit Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1224) in Gegenwart von Phosphoroxychlorid entsteht der Diphenylnaphthylmethanfarbstoff Viktoriablau B, (Bd. XIII, S. 775) (NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* 22, 1889; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdd.* 1, 73; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 260). Methyl-phenyl- $\alpha$ -naphthylamin liefert den Triphenylmethanfarbstoff Viktoriablau 4 R (Bd. XIII, S. 761) (NATHANSOHN, P. MÜLLER, *B.* 22, 1891; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdd.* 1, 73; FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 260). Kondensation von MICHLERSchem Keton mit Benzyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1225): BAYER & Co., D. R. P. 69863; *Frdd.* 3, 146, mit Phenyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1275): J. MEYER, D. R. P. 94500; *Frdd.* 4, 225; C. 1898 I, 543), mit Methyl-phenyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1277): Chem. Fabr. vorm. SANDOZ, D. R. P. 96402; *Frdd.* 5, 184. Über Triphenylmethanfarbstoffe aus MICHLERSchem Keton und 3-Alkoxy-diarylaminen, z. B. 3'-Methoxy-4-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 412) vgl. B. A. S. F., D. R. P. 62539; *Frdd.* 3, 142. Beim Erhitzen von MICHLERSchem Keton mit salzsaurem m-Phenylendiamin auf 130–140° entsteht salzsaures N-[3-Amino-phenyl]-auramin (S. 96), durch Erhitzen mit m-Phenylendiamin und seinem salzsauren Salz auf 195–210° entsteht 3-Amino-6-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Rheonin; Syst. No. 3415) (B. A. S. F., D. R. P. 82989; *Frdd.* 4, 173; vgl. GRANDMOUGIN, *LANG*, B. 42, 3634). Kondensation von MICHLERSchem Keton mit Thiodiphenylamin (Phen-thiazin, Syst. No. 4198) in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu einem blaugrünen Farbstoff: vgl. B. A. S. F., D. R. P. 36818; *Frdd.* 1, 87. Bei der Reaktion zwischen MICHLERSchem Keton und Methylmagnesiumjodid wurde *a.a*-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 268) erhalten (FREUND, F. MAYER, *B.* 39, 1118; BUSIGNES, *C. r.* 149, 349; vgl. FECHT, *B.* 40, 3902; vgl. dazu auch LEMOULT, *C. r.* 157 [1913], 724; MADELUNG, VÖLKER, *J. pr.* [2] 115 [1927], 29, 41). Mit 4-Methoxy-phenylmagnesiumjodid reagiert MICHLERSches Keton unter Bildung von 4-Methoxy-4'-4''-bis-dimethylamino-triphenylcarbinol, das beim Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure in 4'-4''-Bis-dimethylamino-fuchson (S. 123) übergeht (SCHLENK, A. 368, 294).

#### Verwendung.

MICHLERSches Keton findet Verwendung zur Darstellung des Diphenylmethanfarbstoffes Auramin (*Schultz*, Tab. No. 493), der Triphenylmethan- bzw. Diphenylnaphthylmethanfarbstoffe Krystallviolett (*Schultz*, Tab. No. 516), Viktoriablau 4 R (*Schultz*, Tab. No. 522), Säureviolett (*Schultz*, Tab. No. 527, 548, 561), Viktoriablau R (*Schultz*, Tab. No. 558), Viktoriablau B (*Schultz*, Tab. No. 559), Wollgrün S (*Schultz*, Tab. No. 566), sowie des Acridinfarbstoffes Rheonin (*Schultz*, Tab. No. 607).

#### Additionelle Verbindungen des 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenons.

Verbindung mit m-Dinitro-benzol  $C_{17}H_{20}ON_3 + 2C_6H_4O_4N_2$ . Rote Tafeln (VAN ROMBURGH, *R.* 6, 366). — Verbindungen mit 1,3,5-Trinitro-benzol  $C_{17}H_{20}ON_3 + C_6H_3O_6N_3$ . Dunkelviolettblau. F: 123° (v. R., *R.* 6, 366). —  $C_{17}H_{20}ON_3 + 2C_6H_3O_6N_3$ . Violettblau. F: 100° (v. R., *R.* 6, 366).

#### Salze des 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenons.

$C_{17}H_{20}ON_3 + 2HCl$ . Prismen (aus Alkohol). Gibt an Wasser alle Salzsäure ab (FEHRMANN, *B.* 20, 2846). Zerfällt auch beim Erhitzen im Vakuum auf 150° (unter vorübergehender Braunfärbung) in Chlorwasserstoff und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (STAUDINGER, *B.* 42, 3983). —  $C_{17}H_{20}ON_3 + 2HCl + 2I_2$ . B. Aus Chlorjodsäure und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in stark salzsaure Lösung bei 0° (SAMTLEBEN, *B.* 31, 1144). Gelbe Nadeln (aus verd. Salzsäure). F: 76°. — Stearinsäures Salz. F: 159° (GNEHM, RÖTHLI, *Z. Ang.* 11, 501). — Pikrinsäures Salz  $C_{17}H_{20}ON_3 + C_6H_3O_6N_3$ . Purpurrote Prismen (aus Alkohol). F: 156–157°; unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, mäßig in heißem Alkohol (FEH., *B.* 20, 2846). — Chloroplatinat  $C_{17}H_{20}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Hellgelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol (FEH., *B.* 20, 2846).

Verbindung  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ . B. Neben anderen Produkten beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Resorcin auf 180° (R. MEYER, PFOTENHAUER, *B.* 40, 1448). Nadeln (aus Alkohol). F: 238–239°. Löslich in Säuren und Alkalien.

4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-imid, Auramin (bezüglich des Namens „Auramin“ vgl. FEHRMANN, *B.* 20, 2846; GRAEBE, *B.* 20, 3263)  $C_{17}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:NH$ . Zur Konstitution der Auraminbase und zur Konstitution der Auraminsalze vgl. STOCK, *J. pr.* [2] 47, 401ff.; GRAEBE, *B.* 32, 1681; HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 283,



297; STOCK, *B.* **33**, 318; DIMROTH, ZOEPRITZ, *B.* **35**, 988; GRAEBE, *B.* **35**, 2615; GERLINGER, *B.* **37**, 3962; SACHS, BERTHOLD, *C.* 1907 I, 1749<sup>1)</sup>. *B.* Beim Durchleiten von Ammoniak durch eine auf 180° erhitzte Schmelze von 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) und Schwefel (FEER, D. R. P. 53614; *Frdl.* **2**, 60). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan im Ammoniakstrom bei Gegenwart von Chinonen, Nitrobenzol, Chloranil oder ähnlichen Oxydationsmitteln auf 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 70908; *Frdl.* **3**, 88). Beim Leiten von Ammoniak durch ein mit Salmiak und Kochsalz versetztes Gemisch von  $\beta,\beta$ -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propan (Bd. XIII, S. 262) und Schwefel bei 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 71320; *Frdl.* **3**, 89). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Schwefel, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid auf 170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58277; *Frdl.* **3**, 88). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol im Ammoniakstrom bei Gegenwart von Nitrobenzol, Chloranil oder ähnlichen Oxydationsmitteln auf 150° (B. A. S. F., D. R. P. 70908). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzhydrol (Bd. XIII, S. 703) mit Schwefel, Kochsalz und Salmiak auf 170° (B. A. S. F., D. R. P. 58277). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzhydrol im Ammoniakstrom bei Gegenwart von Nitrobenzol, Chloranil oder ähnlichen Oxydationsmitteln auf 150° (B. A. S. F., D. R. P. 70908). Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) mit Salmiak in Gegenwart von Chlorzink (B. A. S. F., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 99; FEHRMANN, *B.* **20**, 2847; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 38433; *Frdl.* **1**, 102; PRUD'HOMME, *Bl.* [3] **35**, 667, 668). Aus 4-Dimethylamino-benzamid (Syst. No. 1905) und salzsaurem Dimethylanilin durch Erhitzen mit Zinkchlorid auf 160° bis 200° (BAYER & Co., D. R. P. 77329; *Frdl.* **4**, 173). Bei der Oxydation von  $\alpha$ -Amino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenyllessigsäure (Syst. No. 1907) mit Ferricyankalium in alkal. Lösung (GUYOT, *C. r.* **144**, 1220; *Bl.* [4] **1**, 937, 943). — *Darst.* Man erhitzt 12,7 kg 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit 3,2 kg Schwefel bis zur Lösung des letzteren, trägt ein auf 140° vorgewärmtes Gemisch von 120 kg Kochsalz und 7 kg Salmiak ein und leitet unter ca.  $\frac{1}{4}$  Atm. Überdruck trockenes Ammoniak 7 Stdn. lang ein; aus der wäßr. Lösung fällt man den Farbstoff mit Kochsalz aus (FEER, D. R. P. 53614). Die Base wird mit Ammoniak frei gemacht (FEHRMANN, *B.* **20**, 2849).

Die Auraminbase  $C_{17}H_{21}N_3$  krystallisiert aus Alkohol in farblosen (GRAEBE, *B.* **20**, 3264; SEMPER, *A.* **381** [1911], 235) Blättchen. F: 136° (GRAEBE, *B.* **20**, 3264). Unlöslich in Wasser, in warmem Äther ziemlich reichlich löslich (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 403). 100 ccm 96 volumprozentiger Alkohol lösen bei 20° 7,0 g, 100 ccm Äther lösen bei 20° 2,31 g Auraminbase (Fl., SCHW.). Brechungsvermögen der alkoh. Lösung des salzsauren Salzes im Ultraviolett: FRICKE, *Ann. d. Physik* [4] **16**, 882. Absorptionsspektrum der wäßr. Lösung des salzsauren Salzes im sichtbaren Teil des Spektrums: GR., *B.* **20**, 3265, im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 285. Elektrische Leitfähigkeit des salzsauren Salzes: HANTZSCH, OSSWALD, *B.* **33**, 297; vgl. SIDGWICK, MOORE, *Ph. Ch.* **58**, 393 Anm. Die Auraminbase  $C_{17}H_{21}N_3$  ist ein Nichtelektrolyt (HA., OSS., *B.* **33**, 298). — Auramin wird durch Zinkstaub und Salzsäure zu Leukauramin (Bd. XIII, S. 307) reduziert (KERN & SANDOZ, D. R. P. 64270; *Frdl.* **3**, 140). Auch bei Einw. von Natriumamalgam auf Auraminbase in alkoh. Lösung entsteht Leukauramin (Gr., *B.* **20**, 3265). Schwefelwasserstoff bewirkt Bildung von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (FEHRMANN, *B.* **20**, 2857; Gr., *B.* **20**, 3266). Auch durch Schwefelkohlenstoff wird Auraminbase in 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon übergeführt (FEH., *B.* **20**, 2859). Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Wasser und sofort beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren erfolgt Zersetzung unter Bildung von Ammoniak und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (FEH., *B.* **20**, 2847, 2848). Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Anilin entsteht salzsaures N-Phenylauramin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* **1**, 100; FEH., *B.* **20**, 2850). Mit Methylanilin erfolgt keine Reaktion (Gr., *B.* **32**, 1683). Beim Erhitzen von Auraminbase mit 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin entsteht N-[4-Amino-phenyl]-auramin (S. 96), mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. p-Phenylendiamin (S. 97) (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] **50**, 403, 421).

Salzsaures Auramin färbt tanningefärbte Baumwolle rein gelb (B. A. S. F., D. R. P. 29060; FEH., *B.* **20**, 2848). Wirkt antiseptisch (STILLING, *A. Pth.* **28**, 352). Über das physiologische Verhalten s. auch FÜHNER, *B.* **39**, 2437.

Salze.  $C_{17}H_{21}N_3 + HCl + H_2O$ , als Farbstoff gewöhnlich Auramin schlechthin (vgl. dazu GRAEBE, *B.* **20**, 3263), als Antiseptikum gelbes Pyoktanin, Pyoktaninum aureum (vgl. FRÄNKEL, Die Arzneimittelsynthese, 6. Aufl. [Berlin 1927], S. 635) genannt. Gelbe, goldglänzende Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 267° (Gr., *B.* **20**, 3264). Schwer löslich

<sup>1)</sup> Vgl. ferner die nach dem Literatur-Schlusstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten: STRAUS, BORMANN, *B.* **43** [1910], 731 Anm. 3; W. J. MÜLLER, *B.* **43** [1910], 2610; SEMPER, *A.* **381** [1911], 234, 247; STRAUS, ZEIME, *B.* **46** [1913], 2269; GRANDMOUGIN, FAVRE-AMBRUMYAN, *B.* **47** [1914], 2127; ISMAILSKI, *Ж.* **47** [1915], 63; KÖGEL, *C.* 1918 II, 1098; MADELUNG, *J. pr.* [2] **114** [1926], 1.

in kaltem Wasser, bedeutend leichter in Alkohol (FEHRMANN, *B.* 20, 2848). Optisches Verhalten und Leitfähigkeit s. S. 92. —  $C_{17}H_{21}N_3 + HI$ . Gelber Niederschlag, aus mikroskopischen Säulen bestehend. *F.* 267—268° (GR., *B.* 20, 3265). —  $C_{17}H_{21}N_3 + HI + I_3$ . *B.* Durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Lösung des salzsauren Salzes (PELET, GILLIEON, *C.* 1907 I, 1259). — Propionsaures Salz. Orange gelbe Blätter. Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Ligroin; zersetzt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen (GNEHM, RÜTHELI, *Z. Ang.* 11, 501). — Palmitinsaures Salz  $C_{17}H_{21}N_3 + C_{16}H_{32}O_2$ . Orangefarbenes Pulver. *F.* 57°; leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff, weniger löslich in Äther (GN., RÖ., *Z. Ang.* 11, 487). — Stearinsaures Salz. *F.* 68° (GN., RÖ., *Z. Ang.* 11, 501). — Oxalsaures Salz  $2C_{17}H_{21}N_3 + C_2H_2O_4$ . Orange gelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 193—194°; wenig löslich in Wasser, mäßig in warmem Alkohol (FEH., *B.* 20, 2850). — Rhodanwasserstoffsäures Salz  $C_{17}H_{21}N_3 + HSCN$ . Rotgelbe Tafeln (aus Alkohol). *F.* 220—221° (FINCKH, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] 50, 440; vgl. GR., *B.* 20, 3265). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol (FR., SCH.). — Pikrinsaures Salz  $C_{17}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Blättchen. Scheint zwischen 230—236° zu schmelzen; unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol (FEH., *B.* 20, 2850). — Salz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330)  $C_{17}H_{21}N_3 + C_{10}H_6O_6S$ . Blauschwarzschimmernde Nadeln (aus Alkohol). *F.* 200° (SACHS, BERTHOLD, *C.* 1907 I, 1749). — Chloroplatinat  $2C_{17}H_{21}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbener, krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol (FEH., *B.* 20, 2848).

**N-Methyl-auramin**  $C_{18}H_{23}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CH_3$ . *B.* Das Hydrojodid  $C_{18}H_{23}N_3 + HI$  entsteht beim Verdunsten der Lösung der Auraminbase  $C_{17}H_{21}N_3$  (S. 91) in Methyljodid bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Auraminbase mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid in Benzollösung auf dem Wasserbade oder durch Erhitzen von N-Methyl-auramin-bis-jodmethylat-hydrojodid (S. 98) auf 90—100° (GRAEBE, *B.* 35, 2618). Das methylschwefelsaure Salz entsteht aus der Auraminbase und Dimethylsulfat in kaltem Äther (ZOBLEN, *J. pr.* [2] 66, 387). Die freie Base wurde durch Zersetzung des Hydrojodids mit verd. Natronlauge (G.) oder des methylschwefelsauren Salzes mit Ammoniak dargestellt (Z.). — Blaßgelbe, schwach grünstichige Krystalle (aus Alkohol). *F.* 133° (Z.), 130° (G.). Leicht löslich in Eisessig, Alkohol, schwerer in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Wasser (Z.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HCl$ . Gelber blättriger Niederschlag. *F.* 225°; schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig (Z.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HBr$ . Nadeln. *F.* 260°; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (Z.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HI$ . Gelbe Krystalle. *F.* 235—240° (G.), 259° (Z.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol; leicht löslich in Salzsäure (G.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_2$ . Im durchfallenden Licht rotbraune, im auffallenden Licht hellviolette Krystalle. *F.* 178°; in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich (Z.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_4$ . Krystalle mit grüner Oberflächenfarbe und starkem Metallglanz. *F.* 128—129°; leicht löslich in warmem Alkohol (Z.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_4$ . Tiefviolette Nadeln. *F.* 100°; sehr leicht löslich in warmem Alkohol; verliert leicht Jod (Z.). —  $C_{18}H_{23}N_3 + HI + I_5Br$ . Fast schwarze Blättchen. Leicht löslich in Alkohol; spaltet schon im Vakuum Jod ab unter Zersetzung (Z.). —  $2C_{18}H_{23}N_3 + H_2Cr_2O_{10}$ . Hellrotbraune Blättchen (aus Wasser). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 70°; leicht löslich in heißem Wasser (Z.). — Methylschwefelsaures Salz. Goldgelbe, stark lichtbrechende Krystalle (aus Alkohol) von sehr bitterem Geschmack (Z.). *F.* 225°; leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther (Z.). — Rhodanid  $C_{18}H_{23}N_3 + HSCN$ . Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.* 213—214° (Z.). — Pikrat  $C_{18}H_{23}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Rotgelbe Blättchen. Zersetzt sich bei 225°; schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser (Z.). — Chloroplatinat  $2C_{18}H_{23}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe Blättchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich zwischen 190—200°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (Z.).

**N-Äthyl-auramin**  $C_{19}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Auraminbase (S. 91), gelöst in Benzol, beim Kochen mit Äthyljodid und Zinkoxyd (Höchstes Farbw., D. R. P. 136616; *C.* 1902 II, 1376). — Farblose Prismen (aus Alkohol). *F.* 130—131°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol oder Chloroform. Die Salze färben Baumwolle, die mit Tannin und Brechweinstein gebeizt ist, rein gelb mit grünem Stich.

**N-Phenyl-auramin**  $C_{23}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) mit Anilin und Schwefel auf 200° (FEH., D. R. P. 53614; *Frdl.* 2, 60). Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) durch Erhitzen mit Anilin bis auf 280° (GRAEBE, *B.* 35, 2619) oder durch Zusammenschmelzen mit salzsaurem Anilin (Bd. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 29060; *Frdl.* 1, 101; FEHRMANN, *B.* 20, 2851). Beim Erhitzen von salzsaurem Auramin mit Anilin (B. A. S. F., D. R. P.

29060; FEH.). Beim Erwärmen von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit salzsaurer Anilin auf  $150^\circ$  (BAITHER, B. 20, 3296). Beim Erhitzen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24). — Nadelchen (aus Alkohol) (FEH.). F:  $170-171^\circ$  (BAI.),  $171^\circ$  (G.),  $172^\circ$  (Hö. Fa.). Unlöslich in Wasser und Äther, mäßig löslich in Alkohol (FEH.). — Wird durch Mineralsäure sehr rasch in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Anilin gespalten (FEH.). Wird in alkoh. Lösung von Schwefelwasserstoff bei  $60^\circ$  in Anilin und 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon zerlegt (FEH.). Schwefelkohlenstoff bewirkt eine analoge Spaltung, jedoch sehr viel langsamer und vollständig erst bei  $150^\circ$  (FEH.). —  $C_{23}H_{25}N_3 + HCl$ . Rot. Mäßig löslich in Wasser, reichlicher in Alkohol (FEH.). —  $C_{23}H_{25}N_3 + HI$ . Gelbe Krystalle. F:  $242^\circ$ ; reichlich löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser (G.). — Pikrat  $C_{23}H_{25}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Tief orangefarbene Flocken. Unlöslich in Wasser, reichlich löslich in Alkohol (FEH.). — Chloroplatinat  $2C_{23}H_{25}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Purpurroter, flockiger Niederschlag. Wenig löslich in Wasser, mäßig in Alkohol (FEH.).

**4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-methyl-phenylimonium-hydroxyd, N-Phenyl-auramin-hydroxymethylat**  $C_{22}H_{29}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N(CH_3)(C_6H_5) \cdot OH$ . Zur Konstitution vgl. GRAEBE, B. 35, 2615. B. Das Chlorid-hydrochlorid entsteht beim Kochen einer Lösung äquimolekularer Mengen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon, Methylanilin und Phosphoroxychlorid in Benzol (Stock, J. pr. [2] 47, 406) oder bei 2-stündigem Erhitzen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-methylanilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (Syst. No. 1905) und Methylanilin oder aus Chlorameisensäure-methylanilid (Bd. XII, S. 417) und Dimethylanilin in Gegenwart von Zinkchlorid], mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade (Stock, J. pr. [2] 47, 409, 410; vgl. Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 23). Das Jodid wird erhalten beim Erwärmen äquivalenter Mengen von N-Phenyl-auramin und Methyljodid in Benzol im Druckrohr auf dem Wasserbade (GRAEBE, B. 35, 2620). Das Rhodanid erhält man beim Erwärmen der alkoh. Lösung des 4,4'-Bis-dimethylamino- $\alpha$ -methylanilino-diphenyllessigsäure-nitrils  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CN) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 1907) mit Schwefel (Stock, B. 33, 318). — Das Chlorid-hydrochlorid liefert, mit wäßr. Ammoniak behandelt, Methylanilin, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und geringe Mengen Auraminbase (Str., J. pr. [2] 47, 409). Beim Einleiten von trockenem Ammoniak in die Lösung des Chlorid-hydrochlorids in Chloroform entstehen salzsaures Auramin und Methylanilin (Str., J. pr. [2] 47, 408). Das Chlorid-hydrochlorid wird durch Alkali in Methylanilin und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon gespalten (Str., J. pr. [2] 47, 409). Das Chlorid-hydrochlorid zerfällt bereits in wäßr. Lösung in Methylanilin und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (Str., J. pr. [2] 47, 407). — Salze: Chlorid-hydrochlorid  $C_{22}H_{29}N_3 \cdot Cl + HCl$ . Hellrotes, amorphes Pulver. Löslich in Wasser, Alkohol und Chloroform (Str., J. pr. [2] 47, 407). — Jodid  $C_{22}H_{29}N_3 \cdot I$ . Gelblichrote Krystalle. F:  $214^\circ$  (GRAEBE, B. 35, 2620). — Rhodanid  $C_{22}H_{29}N_3 \cdot SCN$ . B. Aus dem Chlorid-hydrochlorid und Rhodan-ammonium in wäßr. Lösung, neben anderen Produkten (Str., B. 33, 318). Eine weitere Bildungsweise s. o. Granatrote Krystalle (aus Alkohol + Äther).

**N-o-Tolyl-auramin**  $C_{24}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Schmelzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit o-Toluidin und Schwefel (FEH., D. R. P. 53614; *Frdl.* 2, 60). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-o-toluidid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und o-Toluidin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25). — Gelbes Krystallpulver. F:  $173-174^\circ$  (Hö. Fa.). Schwer löslich in Alkohol (Hö. Fa.).

**N-p-Tolyl-auramin**  $C_{24}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Schmelzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan mit p-Toluidin und Schwefel (FEH., D. R. P. 53614; *Frdl.* 2, 60). Bei einständigem Erhitzen von salzsaurer Auramin mit p-Toluidin auf  $160^\circ$  (FEHRMANN, B. 20, 2853). — Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-p-toluidid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und p-Toluidin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25). — Gelbes Krystallpulver. F:  $178^\circ$  (H. Fa.). Schwer löslich in Alkohol (H. Fa.). —  $2C_{24}H_{27}N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Flocken. Kaum löslich in Wasser wenig in Äther, ziemlich leicht in warmem Alkohol (FEH.).

**N-Benzyl-auramin**  $C_{26}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus Auraminbase mit Benzylchlorid und Magnesia in Xylol bei  $130^\circ$  (Höchstes Farbw., D. R. P. 136616; C. 1902 II, 1376). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $116^\circ$ . Löslich in Chloroform und heißem Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Gibt mit Mineralsäuren gut charakterisierte Salze.

**N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-auramin**  $C_{28}H_{31}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-[2,4-dimethyl-anilid] [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und asymm. m-Xylidin] mit Dimethylanilin

und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 174—175°. Schwer löslich in Alkohol.

**N- $\alpha$ -Naphthyl-auramin**  $C_{27}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure- $\alpha$ -naphthylamid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25). — Gelbes Krystallpulver. F: 225°. Schwer löslich in Alkohol.

**N- $\beta$ -Naphthyl-auramin**  $C_{27}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_{10}H_7$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver. F: 179—180°; schwer löslich in Alkohol (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25).

**N-Benzoyl-auramin**  $C_{24}H_{23}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. Auraminbase  $C_{17}H_{21}N_3$  (S. 91) mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol (FINCKE, SCHWIMMER, *J. pr.* [2] 50, 432). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 179° (korr.). Bei 16° enthalten 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol 0,16 g und 100 ccm der gesättigten Lösung in Benzol 0,925 g. Färbt Eisessig blaviolett. Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entstehen 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Benzamid.

**N-Methylaminothioformyl-auramin, N-Methyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff**  $C_{19}H_{24}N_4S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Versetzen einer warmen alkoh. Lösung von 10 g Auraminbase  $C_{17}H_{21}N_3$  mit 27 g Methylsenföhl (Bd. IV, S. 77) (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 442). — Nadeln (aus Alkohol). Färbt sich von 185° ab dunkler und schmilzt bei 203—203,5° unter Dunkelfärbung. Unlöslich in Äther.

**N-Äthylaminothioformyl-auramin, N-Äthyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff**  $C_{20}H_{26}N_4S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 10 g Auraminbase und 3,3 g Äthylsenföhl in warmem Alkohol (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 442). — Orangegelbe Prismen (aus Alkohol). F: 179°.

**N-Allylaminothioformyl-auramin, N-Allyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff**  $C_{21}H_{28}N_4S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CS \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Aus 10 g Auraminbase und 3,3 g Allylsenföhl in warmem Alkohol (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 443). — Citronengelbe Säulen (aus Benzol). F: 160—161°. 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol enthalten bei 18° 1,7 g. — Liefert mit Schwefelkohlenstoff bei 110—120° 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon, rhodanwasserstoffsäures Auramin, Allylsenföhl und N,N'-Diallyl-thioharnstoff.

**N-Anilinothioformyl-auramin, N-Phenyl-N'-[bis-(4-dimethylamino-phenyl)-methylen]-thioharnstoff**  $C_{24}H_{26}N_4S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer bei 40° gesättigten Lösung von 20 g Auraminbase in Alkohol mit 10 g Phenylsenföhl (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 435). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). Wird bei ca. 180° dunkelrot und schmilzt bei 194—195°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Benzol und Toluol, mäßig löslich in heißem Xylol; 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%ig. Alkohol enthalten bei 16° 0,717 g. — Verdünnte Salzsäure spaltet in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Phenylthioharnstoff. Bei 4-stdg. Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf ca. 150° entstehen 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon, Thiocarbanilid, Phenylsenföhl und rhodanwasserstoffsäures Auramin.

**N-[2-Amino-phenyl]-auramin**  $C_{23}H_{23}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen bis auf 120—130° von 10,8 g Auraminbase mit 4,4 g o-Phenylendiamin (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 424). — Hellorangegelbe Kryställchen (aus Benzol + Alkohol). F: 199—200°. Unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Äther, schwer löslich in Chloroform. Bei 17° sind in 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol 0,16 g und in 100 ccm gesättigter Benzollösung 2,6 g enthalten. Trockner Chlorwasserstoff fällt aus benzolischer Lösung rote Flocken, die sich rasch unter Bildung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und salzsäurem o-Phenylendiamin zersetzen. — Pikrat  $C_{23}H_{23}N_4 + C_6H_5O_7N_3$ . Dunkelrubinrote Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 220—221°. Leicht löslich in warmem Benzol.

**N-[2-Benzamino-phenyl]-auramin**  $C_{26}H_{29}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen von 1 Mol.-Gew. N-[2-Amino-phenyl]-auramin mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 426). — Schwefelgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 236—237°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in kochendem Toluol.

**N-[2-( $\omega$ -Phenyl-thioureido)-phenyl]-auramin**  $C_{30}H_{31}N_5S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1 g N-[2-Amino-phenyl]-auramin und 1 g Phenylsenföhl (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 428). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166—167°. Fast unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Alkohol.

**o-Phenylendiauramin**  $C_{40}H_{44}N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . B. Bei  $1\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen von 1,5 g o-Phenylendiamin mit 7,2 g Auraminbase  $C_{17}H_{20}N_4$  (S. 91) bis auf  $150^\circ$  (F., SCH., J. pr. [2] 50, 430). — Goldgelbe Nadeln (aus Xylol). F:  $305^\circ$ . Bei  $16^\circ$  enthalten 100 ccm der gesättigten Benzollösung 0,72 g. — Wird durch Erwärmen mit verdünnter Salzsäure in o-Phenylendiamin und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon zerlegt.

**N-[3-Amino-phenyl]-auramin**  $C_{23}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt 16 g Auraminbase mit 10 g m-Phenylendiamin 4–5 Std. im Wasserstoffstrom auf  $140^\circ$  (GRANDMOUGIN, LANG, B. 42, 3632). Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit salzsaurem m-Phenylendiamin bei  $130$ – $140^\circ$  (Bd. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 82989; *Frdl.* 4, 173). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $198^\circ$  (G., L.). Die gelbe wäßrige Lösung färbt sich mit Säuren vorübergehend rot (G., L.). Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen auf  $190$ – $210^\circ$  3-Amino-6-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Rheonin; Syst. No. 3415): B. A. S. F.; G., L. — Pikrat  $C_{23}H_{26}N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Orangerote Krystalle. F:  $198^\circ$  (G., L.).

**N-[3-Dimethylamino-phenyl]-auramin**  $C_{25}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 18 g Auraminbase und 11 g N.N-Dimethyl-m-phenylendiamin bei 5-stdg. Erhitzen auf  $140^\circ$  im Wasserstoffstrom (GRANDMOUGIN, LANG, B. 42, 3632). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $180^\circ$ . — Gibt beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf  $200$ – $210^\circ$  3,6-Bis-dimethylamino-9-[4-dimethylamino-phenyl]-acridin (Syst. No. 3415). — Pikrat. Rotorange. F:  $151^\circ$ .

**N-[3-Diäthylamino-phenyl]-auramin**  $C_{27}H_{34}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen von 15 g Auraminbase mit 11 g N.N-Diäthyl-m-phenylendiamin (G., L., B. 42, 3633). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F:  $157^\circ$ .

**N-[4-Amino-phenyl]-auramin**  $C_{23}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Bei 1-stdg. Erwärmen von 10 g Auraminbase mit 4 g p-Phenylendiamin bis auf  $115$ – $120^\circ$  (FINCKH, SCHWIMMER, J. pr. [2] 50, 403). — Gelbe Schüppchen (aus Alkohol + Benzol). F:  $221$ – $222^\circ$ . Unlöslich in Wasser und Äther. Bei  $20^\circ$  enthalten 100 ccm der gesättigten Lösung in Benzol 1,55 g und 100 ccm der gesättigten Lösung in 96%igem Alkohol 0,43 g. Zerfällt mit verd. Salzsäure in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und p-Phenylendiamin. —  $C_{23}H_{26}N_4 + HCl$ . Grünglänzende, amorphe Masse. Sintert bei ca.  $200^\circ$  und schmilzt bei  $224^\circ$  unter Zersetzung. Sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther. — Pikrat  $C_{23}H_{26}N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . Rubinrote, krystallinische Masse (aus Benzol). F:  $185^\circ$  bis  $186^\circ$  (korr.). Schwer löslich in Alkohol. —  $2C_{23}H_{26}N_4 + 2HCl + PtCl_4$  (bei  $100^\circ$ ). Roter, flockiger Niederschlag.

Verbindung  $C_{25}H_{30}O_2N_4(?)$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit der 3–4-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid, neben N-[4-Diacetyl-amino-phenyl]-auramin (F., SCH., J. pr. [2] 50, 412, 413). — Schüppchen (aus Amylalkohol). Sintert etwas gegen  $250^\circ$  und schmilzt bei  $257$ – $258^\circ$ . Unlöslich in Benzol. — Geht schon beim Kochen mit Alkohol in N-[4-Diacetyl-amino-phenyl]-auramin (s. u.) über.

Verbindung  $(C_{10}H_8ON)_x$ . B. Aus N-[4-Amino-phenyl]-auramin durch Kochen mit Benzoesäureanhydrid in Benzollösung, neben N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin und N-[4-Dibenzoylamino-phenyl]-auramin (F., SCH., J. pr. [2] 50, 418). — Blättchen (aus Anilin). F:  $326$ – $327^\circ$ . Unlöslich in Äther und Benzol, leicht löslich in kochendem Anilin und Nitrobenzol. — Zerfällt erst bei 3-stdg. Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $150^\circ$  in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Benzoesäure.

**N-[4-Dimethylamino-phenyl]-auramin**  $C_{25}H_{30}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-[4-dimethylamino-anilid] [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid (Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25). Durch 5-stdg. Erhitzen von 14 g Auraminbase mit 9 g N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin auf  $150^\circ$  (GRANDMOUGIN, LANG, B. 42, 3633). — Tiefgelbe Krystalle. F:  $179^\circ$  (G., L.),  $178^\circ$  (H. F.); schwer löslich in Alkohol (H. F.).

**N-[4-Diäthylamino-phenyl]-auramin**  $C_{27}H_{34}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Erhitzen von 15 g Auraminbase mit 11 g N.N-Diäthyl-p-phenylendiamin bei  $135^\circ$  bis zum Aufhören der Ammoniakentwicklung (GRANDMOUGIN, LANG, B. 42, 3633). Tiefgelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $142^\circ$ . — Pikrat  $C_{27}H_{34}N_4 + C_6H_3O_7N_3$ . F:  $217^\circ$ .

**N-[4-Diacetyl-amino-phenyl]-auramin**  $C_{27}H_{30}O_2N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Bei ca. 1-stdg. Stehen von N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit viel überschüssigem Essigsäureanhydrid in der Kälte (FINCKH, SCHWIMMER, J. pr. [2] 50, 407, 414). — Ockergelbes Pulver (aus Benzol + Alkohol). F:  $194$ – $195^\circ$ . Unlöslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf ca.  $130^\circ$  entstehen 4-Diacetyl-amino-phenylsenfö (Bd. XIII, S. 105) und 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon (S. 100).



**N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin**  $C_{30}H_{30}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit 1 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 416). — Orange-rote Säulen (aus Benzol). F: 117°. Unlöslich in Äther, leicht löslich in kaltem Alkohol.

**N-[4-Dibenzoylamino-phenyl]-auramin**  $C_{37}H_{34}O_4N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Entsteht neben der Verbindung  $(C_{10}H_8ON)_x$  (S. 96) und N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. N-[4-Amino-phenyl]-auramin mit etwas über 2 Mol.-Gew. Benzoesäureanhydrid und Benzol; man filtriert die ausgeschiedene Verbindung  $(C_{10}H_8ON)_x$  ab und fällt das N-[4-Benzamino-phenyl]-auramin aus der warmen Benzollösung mit wenig warmem Petroläther (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 416). — Citronengelbe Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 180—181°. Leichter löslich in warmem Benzol als das Monobenzoylderivat.

**N-[4-(ω-Phenyl-thioureido)-phenyl]-auramin**  $C_{30}H_{32}N_4S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-[4-Amino-phenyl]-auramin und Phenylsenföhl (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 420). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 124—127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**p-Phenylendiauramin**  $C_{40}H_{44}N_6 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot N:C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 g p-Phenylendiamin mit 5 g Auraminbase bis auf 130° (F., SCH., *J. pr.* [2] 50, 421). — Braungelbes Krystallpulver (aus Xylol). Sintert gegen 305° bis 308° und schmilzt bei 311—312°. Unlöslich in Äther und Petroläther, fast unlöslich in Alkohol. — Zerfällt mit Salzsäure in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und p-Phenylendiamin. Beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 120—130° werden p-Phenylsenföhl (Bd. XIII, S. 105) und 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon erhalten.

**N-[3-Amino-4-methyl-phenyl]-auramin**  $C_{24}H_{28}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Man erhitzt 15 g Auraminbase mit 10 g 2,4-Diamino-toluol 5 Stunden auf 150° (GRANDMOUGIN, LANG, *B.* 42, 3633; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 82989; *Frdd.* 4, 173). — Hellgelbe Krystalle (aus Benzol und Alkohol). F: 229° (G., L.).

**4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-oxim**  $C_{17}H_{21}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot OH$ . *B.* Bei 1-tägigem Kochen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, etwas Alkohol und 1 Tropfen Salzsäure (MÜNCHMEYER, *B.* 19, 1852). Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon und Hydroxylamin in verd. Alkohol (BAITHER, *B.* 20, 1735). — Krystalle (aus Alkohol). F: 233° (M., *B.* 20, 228).

**4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-bis-hydroxymethylat**  $C_{17}H_{28}O_4N_2 = [(CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_4]_2CO$ . *B.* Das methylschwefelsaure Salz  $C_{17}H_{28}ON_2(O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3)_2$  entsteht beim Erhitzen gleicher Teile von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Dimethylsulfat; aus dem methylschwefelsauren Salz erhält man mit Jodkalium in wäbr. Lösung das Jodid  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot I_2 + 3H_2O$  (ZOHLEN, *J. pr.* [2] 66, 393, 396). Das Jodid  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot I_2$  entsteht durch 4-stündiges Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit überschüssigem Methyljodid und Methylalkohol im Druckrohr auf 110—120° (NATHANSON, MÜLLER, *B.* 22, 1878). Aus den Jodiden erhält man durch Behandlung der wäbr. Lösung mit Silberoxyd und Eindunsten im Vakuum die freie Base (N., M.; ZOHLEN, *J. pr.* [2] 66, 393, 396). — Das freie 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-bis-hydroxymethylat bildet hygroskopische Kryställchen (aus verd. Alkohol durch Aceton). In Wasser und Alkohol leicht löslich, in Aceton und Äther unlöslich (Z.). Schmeckt bitter und laugig (Z.). Zersetzt sich leicht (Z.). — Salze. Bromid  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot Br_2 + 2H_2O$ . Gelbliche Säulen und Tafeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt wasserfrei bei 168° (Z.). Zersetzt sich schon bei anhaltendem Erhitzen auf 100° unter Bildung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon. Leicht löslich in Wasser und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol. — Jodide  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot I_2$ . Lichtgelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 105°; zerfällt bei 150° in seine Komponenten; wenig löslich in Benzol, in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol (N., M.). —  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot I_2 + 3H_2O$ . Gelbe bis braune Tafeln (aus verd. Alkohol) (Z.). — Trichromat  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot Cr_2O_3 + 2H_2O$ . Hellbraune Krystalle. Schmilzt bei 200—210° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, leicht in heißem Wasser und Eisessig (Z.). — Methylschwefelsaures Salz  $C_{17}H_{28}ON_2(O \cdot SO_3 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . Sehr bitter schmeckende Blättchen (aus Alkohol + Aceton). F: 186—187° (Z.). In Wasser äußerst leicht löslich, in absol. Alkohol mäßig löslich (Z.). Wird bei längerem Liegen an der Luft und durch schmelzendes Kali unter Bildung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon zersetzt (Z.). — Pikrat. Gelbe Körnchen (aus Eisessig). F: 222—223°; in kaltem Wasser und Alkohol schwer löslich, in Eisessig ziemlich löslich (Z.). — Chloroplatinat  $C_{17}H_{28}ON_2 \cdot Cl_2 + PtCl_4$ . Gelbbraune

Blättchen (aus schwach salzsaurer Lösung). Verharzt bei 220°; schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (Z.).

**N-Methyl-auramin-bis-jodmethylat**  $C_{20}H_{19}N_3I_2 = [(CH_3)_2NI \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot CH_3$ . — **N-Methyl-auramin-bis-jodmethylat-hydrojodid**, **Auramin-tris-jodmethylat**  $C_{20}H_{19}N_3I_3 = [(CH_3)_2NI \cdot C_6H_4]_3C:N(CH_3)HI$ . *B.* Beim Erhitzen von Auraminbase  $C_{17}H_{11}N_3$  mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Gefäß auf 100° (GRAEBE, *B.* 35, 2618). — Gelbe Krystalle. *F.*: 165°.

**N-Phenyl-auramin-tris-jodmethylat**  $C_{26}H_{24}N_3I_3 = [(CH_3)_2NI \cdot C_6H_4]_3C:N(CH_3)(C_6H_5)I$ . *B.* Beim Erwärmen von N-Phenyl-auramin mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Gefäß im Wasserbade (G., *B.* 35, 2620). — Rubinrote Krystalle. *F.*: 185°.

**4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon**  $C_{19}H_{24}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon-anil mit verd. Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24, 25). — Gelbliche Krystalle aus Alkohol. *F.*: 94°.

**4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon-anil**  $C_{25}H_{31}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin], mit Diäthylanilin und Phosphoroxchlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24). Beim Erhitzen von [4-Diäthylamino-benzoesäure]-anilid mit Dimethylanilin und Phosphoroxchlorid (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24). — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 136—137°. Schwer löslich in Alkohol.

**4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon- $\alpha$ -naphthylimid**  $C_{25}H_{31}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Diäthylamino-benzoesäure- $\alpha$ -naphthylamid [erhältlich aus 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin] mit Dimethylanilin und Phosphoroxchlorid (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25). — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 177—178°. Schwer löslich in Alkohol.

**4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-benzophenon- $\beta$ -naphthylimid**  $C_{25}H_{31}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 163—164°; schwer löslich in Alkohol (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25).

**4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon**, **Tetraäthyl-4,4'-diamino-benzophenon**  $C_{21}H_{28}ON_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2CO$ . *B.* Durch Einleiten der theoretischen Menge Phosgen in Diäthylanilin und Kochen der Mischung (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1914). Beim Behandeln von 4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-anil mit verd. Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24, 25). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 95° (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24), 95—96° (M., G.). — Überführung in Mono- und Disulfonsäuren: Höchste Farbw., D. R. P. 38789; *Frdl.* 1, 93. Über Kondensation mit aromatischen Aminen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu Triphenylmethanfarbstoffen vgl. LEMOULT, *C. r.* 132, 887. 4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon findet Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen, z. B. Äthylviolett (Schultz, *Tab.* No. 518); vgl. ferner Schultz, *Tab.* No. 532. Dient auch zur Herstellung des Diphenyl-naphthylmethanfarbstoffes Nachtblau (Schultz, *Tab.* No. 560). —  $C_{21}H_{28}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelb (M., G.).

**4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-anil**  $C_{27}H_{33}N_3 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von [4-Diäthylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Diäthylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin] mit Diäthylanilin und Phosphoroxchlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24, 25). — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 124—125°. Schwer löslich in Alkohol.

**4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon- $\alpha$ -naphthylimid**  $C_{31}H_{35}N_3 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Analog der vorangehenden Verbindung. — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 157—158°; schwer löslich in Alkohol (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25).

**4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon- $\beta$ -naphthylimid**  $C_{31}H_{35}N_3 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C:N \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Analog der des 4,4'-Bis-diäthylamino-benzophenon-anils. — Gelbes Krystallpulver. *F.*: 155°. Schwer löslich in Alkohol (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 25).

**4-Dimethylamino-4'-methylanilino-benzophenon**  $C_{22}H_{29}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erhitzt [4-Dimethylamino-benzoesäure]-anilid [erhältlich aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) oder ihrem Chlorid und Anilin] mit Methyl-diphenylamin und Phosphoroxchlorid und zerlegt das entstandene Kondensationsprodukt mit verd. Salzsäure (H. F., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 24). — Nadeln (aus Petroleumnaphtha). *F.*: 141—142°.

**4-Dimethylamino-4'-methylbenzylamino-benzophenon**  $C_{25}H_{29}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethyl-



amino-benzophenon mit 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 72808; *Frdl.* 3, 84). — Gelbliche Blättchen (aus Alkohol). F: 136°.

**4,4' - Bis - methylbenzylamino - benzophenon**  $C_{20}H_{28}ON_2 = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$ . B. Durch ca. 5-stdg. Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit 2 Mol.-Gew. Benzylchlorid auf 170—175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 72808; *Frdl.* 3, 85). — F: 182°.

**4,4' - Bis - acetamino - benzophenon**  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2CO$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 235° (STAEDEL, A. 283, 170).

**4 - Dimethylamino-4' - [acetylmethylamino] - benzophenon**  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4-Methylamino-4'-dimethylamino-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (HERZBERG, POLONOWSKY, B. 24, 3199). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 145°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Wasser.

**4,4' - Bis - [benzoylmethylamino] - benzophenon**  $C_{20}H_{24}O_3N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$ . B. Aus 4,4'-Bis-methylamino-benzophenon durch Benzoylchlorid und Natronlauge (v. BRAUN, B. 37, 2677). Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Benzoylchlorid bei 190° (NATHANSOHN, MÜLLER, B. 22, 1877). — Blättchen (aus Alkohol). F: 204° (v. B.). Fast unlöslich in Wasser und Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol und in heißem Benzol (N., M.).

**4,4' - Bis - [methyl - cyan - amino] - benzophenon**  $C_{17}H_{14}ON_4 = [NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$ . B. Aus 4,4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 243) und Chromsäure in Eisessig (v. BRAUN, B. 37, 2673). Aus 4,4'-Bis-methylamino-benzophenon und Bromcyan (v. B., B. 37, 2677). — Krystalle (aus Eisessig oder Chloroform). F: 236°. Schwer löslich in organischen Mitteln außer Eisessig. — Reagiert nicht mit aromatischen Aminen bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid. Beim Kochen mit Mineralsäure entsteht 4,4'-Bis-methylamino-benzophenon.

**Oxim**  $C_{17}H_{15}ON_3 = [NC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2C \cdot N \cdot OH$ . B. Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4,4'-Bis-[methyl-cyan-amino]-benzophenon mit der alkoh. Lösung von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. salzsauren Hydroxylamins (v. B., B. 37, 2674). — Krystalle (aus Alkohol). F: 173°.

**4 - Dimethylamino-4' - methylnitrosamino - benzophenon**  $C_{16}H_{17}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_3$ . B. Durch Einfließenlassen einer Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit unter guter Kühlung in die Lösung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in verd. Salzsäure (BISCHOFF, B. 21, 2452; 22, 337; vgl. HERZBERG, POLONOWSKY, B. 24, 3198). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 182—183° unter Gasentwicklung (H., P.). Mäßig löslich in den üblichen Lösungsmitteln in der Wärme (H., P.).

**4,4' - Bis-methylnitrosamino-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2N_4 = [ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2CO$ . B. Aus 4,4'-Bis-methylamino-benzophenon in salzsaurer Lösung auf Zusatz von Natriumnitrit (v. BRAUN, B. 37, 2677). — Hellgelb. F: 228—229°.

#### Substitutionsprodukte des 4,4'-Diamino-benzophenons.

**3,3' (P) - Dibrom-4,4' - bis - dimethylamino - benzophenon**  $C_{17}H_{18}ON_2Br_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3Br]_2CO$ . B. Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in Chloroformlösung durch Zusatz von 4 At.-Gew. Brom (GRIMAUX, C. r. 126, 1118). — Prismen (aus Alkohol). F: 130° bis 131°.

**3,5,3',5' - Tetrabrom-4,4' - bis - dimethylamino - benzophenon<sup>1)</sup>**  $C_{17}H_{10}ON_2Br_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_2Br_2]_2CO$ . B. Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit Brom (NATHANSOHN, MÜLLER, B. 22, 1883). — Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 172°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol.

**3 - Nitro-4,4' - bis - dimethylamino - benzophenon**  $C_{17}H_{19}O_3N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Eintragen der äquimolekularen Menge Salpeter in eine Lösung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in konz. Schwefelsäure; man digeriert gelinde einige Stunden auf dem Wasserbade und gießt schließlich die vollständig erkaltete Lösung in ammoniakhaltiges Wasser (NATHANSOHN, MÜLLER, B. 22, 1883). Aus 26,8 g 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in 200 g konz. Schwefelsäure und einer Mischung von 9,5 g 66%iger

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von ELION, R. 44, 101.

Salpetersäure und 10,5 g konz. Schwefelsäure bei höchstens 0° (KLEGL, B. 39, 1268). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 144°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol, leicht in heißem Alkohol und Benzol (N., M.).

**3.3'-Dinitro-4.4'-diamino-benzophenon**  $C_{12}H_{10}O_2N_4 = [H_2N \cdot C_6H_4(NO_2)]_2CO$ . B. Bei 5-stündigem Erhitzen von 1 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428), 3 ccm 4%igem alkoh. Ammoniak und 5 ccm Alkohol im Einschmelzrohr bei 100° (CONSONNO, G. 34 I, 379). — Gelbe Krystalle. F: 121°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol.

**3.3'-Dinitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon**  $C_{12}H_{14}O_2N_4 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)]_2CO$ . B. Beim Erhitzen von 1 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit 5 ccm Alkohol und 0,6 g einer 33%igen Methylaminlösung unter Druck (C., G. 34 I, 386). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol oder Essigsäure). F: 212°.

**3.3'-Dinitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon**  $C_{14}H_{18}O_2N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2)]_2CO$ . B. Beim Erhitzen von 1 g 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) mit 5 ccm Alkohol und 0,87 g einer 33%igen Dimethylaminlösung auf 100° (CONSONNO, G. 34 I, 386). Man löst 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon in dem 20-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure und gibt 2 Mol.-Gew. Salpeter hinzu; nach 24 Stdn. wird neutralisiert (GRIMAUD, C. r. 126, 1117; vgl. KLEGL, B. 39, 1267). — Orangefarbene Krystalle (aus Aceton durch Wasser). F: 165—166° (G.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther (C.).

**3.3'-Dinitro-4.4'-dianilino-benzophenon**  $C_{20}H_{18}O_2N_4 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)]_2CO$ . B. Aus 4.4'-Dichlor-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) beim Lösen in heißem Anilin (CONSONNO, G. 34 I, 377). Aus 4.4'-Dibrom-3.3'-dinitro-benzophenon (Bd. VII, S. 428) und Anilin bei 130° (SCHÖFF, B. 24, 3774). — Krystalle (aus Alkohol). F: 219° (SCH.), 212°; löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure (C.).

**3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diamino-benzophenon**  $C_{12}H_8O_6N_8 = [H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_3]_2CO$ . B. Bei 8-stündigem Erhitzen von 0,5 g 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon (Bd. VII, S. 429) in 5 ccm Alkohol mit 2 ccm 5%igem alkoh. Ammoniak (CONSONNO, G. 34 I, 383). Beim Behandeln von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 246) oder 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon mit Chromsäure und Essigsäure (VAN ROMBURGH, R. 7, 234). — Kanariengelbe Nadeln. Zersetzt sich bei 250° bis 260° (v. R.). Schmilzt bei 270° (C.), bei 324° (bestimmt mit Block Macquenne) (VAN ALPHEN, R. 49 [1930], 161). Löslich in Alkohol, Benzol, Essigsäure und Schwefelsäure (C.).

**3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon**  $C_{14}H_{12}O_6N_8 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_3]_2CO$ . B. Beim Kochen von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon mit Phenol; man fällt die Lösung mit Alkohol (VAN ROMBURGH, R. 6, 370). — Goldglänzende Krystalle (aus heißem Phenol). Schmilzt gegen 225° unter Zersetzung; schwer löslich in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln (v. R., R. 6, 370). — Wird von Chromsäure und Essigsäure in 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-diamino-benzophenon übergeführt (v. R., R. 7, 234).

**3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-dimethylamino-benzophenon**  $C_{16}H_{16}O_6N_8 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_3]_2CO$ . B. Beim Erhitzen von 0,5 g 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon (Bd. VII, S. 429) mit 5 ccm Alkohol und 2 ccm einer 33%igen Dimethylaminlösung auf 100° (CONSONNO, G. 34 I, 383). — Gelbe Kryställchen. F: 234°.

**3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-dianilino-benzophenon**  $C_{22}H_{18}O_6N_8 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_3]_2CO$ . B. Zu 10 ccm Anilin fügt man  $\frac{1}{2}$  g 4.4'-Dichlor-3.5.3'.5'-tetranitro-benzophenon (Bd. VII, S. 429) (C., G. 34 I, 382). — Goldgelbe Kryställchen (aus Essigsäure). F: 262°.

**3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-benzophenon**  $C_{12}H_8O_6N_8 = [O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_3]_2CO$ . B. Beim Kochen von 1 Tl. 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon mit 10—12 Tln. Salpetersäure (D: 1,4) (VAN ROMBURGH, R. 6, 367). Beim Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit konz. Salpetersäure (BAITHE, B. 20, 1734, 3296). Beim Behandeln von 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylnitramino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 246) mit Chromsäure und Essigsäure (VAN ROMBURGH, R. 7, 231). — Hellgelbe Krystalle. Zersetzt sich gegen 215° (v. R., R. 7, 232). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; reichlich löslich in Salpetersäure (D: 1,53) (v. R., R. 6, 368). — Wird durch Kochen mit wäsr. Pottaschelösung nicht verändert (v. R., R. 6, 369). Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Methylamin (v. R., R. 6, 370). Beim Kochen mit Phenol wird 3.5.3'.5'-Tetranitro-4.4'-bis-methylamino-benzophenon gebildet (v. R., R. 6, 370; 7, 232), ebenso beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 160—160° (B., B. 20, 3297).

#### Derivate des Schwefelanalogs des 4.4'-Diamino-benzophenons.

**4.4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon**  $C_{12}H_{16}N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CS$ . B. Bei der Einw. von 10 Tln. Thiophosgen (Bd. III, S. 134) auf 50 Tle. Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff, anfangs bei 0°—10°, später bei Zimmertemperatur (KERN, D. R. P. 37730; *Frdl.*

1, 95). Durch 100—120-stündiges Erhitzen von 4 Tln. Schwefelkohlenstoff, 30—40 Tln. Dimethylanilin, 20 Tln. Zinkchlorid auf 80°, neben 4,4'-Tris-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 315) (WEINMANN, C. 1898 I, 1029). Bei ca.  $\frac{3}{4}$ -stündigem Erhitzen von 50 g 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) mit 15 g Schwefel auf 230° (WALLACH, A. 259, 303; Höchster Farbw., D. R. P. 57963; *Frdl.* 3, 86). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Amino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylmethan (Leukauramin, Bd. XIII, S. 307) mit Schwefel auf 140° (MÖHLAU, HEINZE, ZIMMERMANN, B. 35, 377). Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon durch Zusammenschmelzen mit Phosphorpentasulfid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 39074; *Frdl.* 1, 97) oder durch Einw. von Phosphoroxchlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Schwefelwasserstoff (B. A. S. F., D. R. P. 40374; *Frdl.* 1, 97). Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine warme, alkoh. Lösung von Auraminbase (FEHRMANN, B. 20, 2857; GRAEBE, B. 20, 3266). Beim Behandeln von Auraminbase mit Schwefelkohlenstoff (FEHRMANN, B. 20, 2859). — Rubinrote, blauglänzende Blätter oder cantharidengrünes Krystallpulver (BAITHER, B. 20, 1731). F: 202° (BAI., B. 20, 1732, 3290; GE., B. 20, 3267; MÖ., HEI., Z., B. 35, 377). Reichlich löslich in Benzol und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser; 100 Tle. Chloroform lösen bei 18° 4,58 Tle., 100 Tle. Äther bei 18° 0,27 Tle., 100 Tle. Alkohol bei 18° 0,072 Tle.; die gesättigte Lösung in Schwefelkohlenstoff enthält in 100 Tln. bei 17° 1,15 Tle.; die Lösung in Eisessig ist grün, die Lösung in Schwefelkohlenstoff im auffallenden Licht grasgrün, im durchfallenden dunkelrot (BAI., B. 20, 1732). Die dunkle Lösung in konz. Salzsäure wird durch sehr viel Wasser tiefgrün (BAI., B. 20, 1732). Wärmetönung bei der Neutralisation mit Salzsäure: VIGNON, *Bl.* [3] 7, 657. — Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit Kupferpulver auf 210° entsteht  $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrakis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 345) (GATTERMANN, B. 28, 2876). Beim Glühen mit Zinkstaub werden neben Zinksulfid Dimethylanilin und 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) gebildet (BAI., B. 20, 1737). Beim Kochen mit konz. Salpetersäure entsteht 3,5,3',5'-Tetranitro-4,4'-bis-methylnitramino-benzophenon (S. 100) (BAI., B. 20, 1734, 3296). Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin und Kalilauge entsteht 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-oxim (BAI., B. 20, 1735). 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon zerfällt beim Erwärmen mit Mineralsäuren (BAI., B. 20, 1733; FEHRMANN, B. 20, 2858) oder beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 110—120° (FE., B. 20, 2858) in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon und Schwefelwasserstoff. Beim Erwärmen mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade entsteht 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon-monojodmethylat (BAI., B. 20, 1736). Bei mehrtägigem Erhitzen mit Benzylchlorid auf 100° entsteht die chinoide Form des 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenonchlorids (Bd. XIII, S. 245) (BAI., B. 20, 3291). Beim Versetzen der konz. Lösung in  $\text{CS}_2$  mit Thiophosgen scheidet sich ein sehr unbeständiger Farbstoff in goldgrünen Krusten ab, der sich in Wasser mit tiefblauer Farbe löst (BAI., B. 20, 1738). Versetzt man eine verdünnte Lösung von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon in Chloroform mit Thiophosgen und läßt die filtrierte Lösung einige Tage stehen, so scheiden sich farblose Krystalle der Verbindung  $\text{OCl}_2[\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2 + \text{CHCl}_3$  (Bd. XIII, S. 245) aus (BAI., B. 20, 1739). Acetylchlorid und Benzoylchlorid liefern mit 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon unbeständige Additionsprodukte (BAI., B. 20, 3293). Durch Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit salzsaurem Anilin auf 150° entsteht salzsaures N-Phenylauramin (BAI., B. 20, 3296). —  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{S} + 2\text{HCl}$ . Violette Nadeln. Verliert an der Luft schnell Chlorwasserstoff unter Rückbildung des Thioketons (GNEHM, WRIGHT, C. 1903 I, 399).

**Mono-jodmethylat  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{IS}$ .** B. Beim Erwärmen von 4,4'-Bis-dimethylamino-thiobenzophenon mit überschüssigem Methyljodid auf dem Wasserbade (BAITHER, B. 20, 1736). — Cantharidengrüne Blättchen. Zersetzt sich bei 108°. Löst sich in Wasser mit tief blaugrüner Farbe. Wenig löslich in Äther.

#### Triaminoderivate des Benzophenons.

**2-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{ON}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ .** B. Beim Kochen von 4,4'-Bis-dimethylamino-2-acetamino-benzophenon mit 10%iger Salzsäure (KLEGL, B. 39, 1275). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 205,5°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und Eisessig, sehr wenig in Äther und Ligroin, sonst auch in der Wärme ziemlich schwer löslich.

**4,4'-Bis-dimethylamino-2-acetamino-benzophenon  $\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ .** B. Beim Kochen von 4,4'-Bis-dimethylamino-2-acetamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 307) mit Chloranil in Alkohol (K., B. 39, 1274). Aus 2-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon und Acetanhydrid (K., B. 39, 1275). — Citronengelbe, prismatische Stäbchen (aus Alkohol). F: 162,25°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Eisessig, beim Erwärmen auch in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester; sehr wenig löslich in Äther und Ligroin.

**3-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon**  $C_{17}H_{21}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus 3-Nitro-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon (S. 99) durch Zinnchlorür in konz. Salzsäure bei  $-5^\circ$  bis  $+5^\circ$  (KL., *B.* 39, 1269; vgl. NATHANSON, MÜLLER, *B.* 22, 1884). — Dunkelgelbe Prismen (aus Alkohol, Benzol oder Aceton). *F.*: 138,75—139°; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin, in der Wärme leicht löslich in Alkohol, Benzol und Aceton (K.).

**Oxim**  $C_{17}H_{23}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2,83 g 3-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon, gelöst in 0,96 g Salzsäure (D: 1,19) und 15 ccm Alkohol, und 0,87 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in Wasser, bei mehrstündigem Kochen (K., *B.* 39, 1270). — Gelbe Nadeln. Beginnt bei  $192^\circ$  zu sintern, schmilzt unscharf bei ca.  $194,5-196,5^\circ$ . Schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Eisessig, etwas weniger in Chloroform, sehr wenig in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, fast unlöslich in Ligroin. — Regeneriert beim Kochen mit 10%iger Salzsäure 3-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon.

**4,4'-Bis-dimethylamino-3-acetamino-benzophenon**  $C_{19}H_{25}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon und Acetanhydrid (K., *B.* 39, 1270). — Gelbe pyramidenförmige Krystalle (aus Acetanhydrid). *F.*: 153,5—154,5°. Sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Benzol, weniger in Essigester, schwer in warmem Aceton, sehr wenig in Äther und Ligroin. — Wird beim Erhitzen mit Salzsäure leicht verseift.

**4,4'-Bis-dimethylamino-3-benzamino-benzophenon**  $C_{22}H_{25}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 3-Amino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (K., *B.* 39, 1270). — Gelbe Tafelchen (aus viel Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern unscharf bei  $190,5-192,5^\circ$ . Schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln außer in Chloroform und heißem Eisessig, sehr wenig in Äther, kaum in Ligroin.

#### Tetraaminoderivate des Benzophenons.

**3,4,3',4'-Tetraamino-benzophenon**  $C_{12}H_{14}ON_4 = [(H_2N)C_6H_3]_2CO$ . *B.* Beim Erhitzen von 1,4 g 3,3'-Dinitro-4,4'-diamino-benzophenon und 15 ccm Salzsäure mit 6,2 g Zinnchlorür in 25 ccm Alkohol (CONSONNO, *G.* 34 I, 380). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F.*:  $155^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Essigsäure.

**3,3'-Diamino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon**  $C_{17}H_{23}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2)]_2CO$ . *B.* Aus 3,3'-Dinitro-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon und Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (KLIEGL, *B.* 39, 1272). — Goldgelbe Tafeln (aus warmem Alkohol oder Essigester) vom Schmelzpunkt  $145-145,5^\circ$ . Gelbliche, Krystallbenzol enthaltende, prismatische Stäbe (aus Benzol oder Benzol + Ligroin). Leicht löslich in Chloroform, Eisessig, in der Wärme auch in Alkohol und Essigester, ziemlich löslich in Aceton, schwer in Äther, sehr wenig in Ligroin.

**Oxim**  $C_{17}H_{25}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH_2)]_2C:N \cdot OH$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen einer Lösung von 2,98 g 3,3'-Diamino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon in 25 ccm Alkohol und 1,92 g Salzsäure (D: 1,19) mit einer konz. wässrigen Lösung von 0,87 g salzsaurem Hydroxylamin auf ca.  $100^\circ$  (K., *B.* 39, 1272). — Nadelchen (aus Benzol) mit 1 Mol. Krystallbenzol. Schmilzt benzolfrei nach vorherigem Sintern bei  $168^\circ$ . Schwer löslich in Äther, kaum in Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff. — Wird beim Erwärmen mit Salzsäure verseift.

**3,3'-Diamino-4,4'-dianilino-benzophenon**  $C_{20}H_{22}ON_4 = [C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)]_2CO$ . *B.* Aus 3,3'-Dinitro-4,4'-dianilino-benzophenon durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (CONSONNO, *G.* 34 I, 378). — Gelbliche Kryställchen. *F.*:  $160^\circ$ . Löslich in Alkohol, Äther, Benzol. — Hydrochlorid. Grüne Krystalle. *F.*:  $270^\circ$ .

**4,4'-Bis-dimethylamino-3,3'-bis-benzamino-benzophenon**  $C_{31}H_{30}O_2N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)]_2CO$ . *B.* Aus 3,3'-Diamino-4,4'-bis-dimethylamino-benzophenon mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KLIEGL, *B.* 39, 1273). — Gelbliche Tafelchen (aus Eisessig). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei  $199,5-201^\circ$ . Leicht löslich in Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

**2. Aminoderivat des Chinon-phenylmethids**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CH : C_6H_4 : O$  (Bd. VII, S. 430).

Die Salze des Auramins  $C_{17}H_{21}N_2 + HAc$  (S. 92) sind vielleicht chinoid entsprechend der Formel  $(CH_3)_2N \cdot \text{---} C(NH_2) = \text{---} N(CH_3)_2 \cdot Ac$  konstituiert.

## 2. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O$ .

1. *Aminoderivate des Phenylbenzylketons*  $C_{14}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 431).

**Phenyl-[4-amino-benzyl]-keton, 4'-Amino-desoxybenzoin**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von 4-Nitro-benzil (Bd. VII, S. 765) (GOLUBEV, *Ж.* 6, 114; B. 6, 1252) oder von 4'-Nitro-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 437) (GOLUBEV, *Ж.* 11, 101; B. 11, 1939) mit Zinn und Salzsäure. — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 95 — 96° (G., *Ж.* 11, 101; B. 11, 1939). Destilliert unzersetzt (NEY, B. 21, 2449). Löslich in 302 Tln. kochendem Wasser, sehr leicht löslich in kochendem Alkohol (G., *Ж.* 11, 101). —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwerer in Alkohol; 1 Tl. löst sich in 396 Tln. kaltem Wasser (G., *Ж.* 11, 101). —  $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$ . Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol; schmilzt noch nicht bei 230° (G., *Ж.* 11, 101). —  $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene, goldglänzende Platten (G., *Ж.* 11, 101; B. 12, 693).

**Oxim**  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von salzsaurem 4'-Amino-desoxybenzoin mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Natronlauge (NEY, B. 21, 2449). — Krystalle (aus Alkohol). F: 141°.

**Phenyl-[ $\alpha$ -amino-benzyl]-keton, ms-Amino-desoxybenzoin**<sup>1)</sup>, **Desylamin**  $C_{14}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ . B. Bei 1-stdg. Kochen von 1 Tl. N-Desyl-phthalamidsäure (S. 104) mit 4 Tln. konz. Salzsäure (NEUMANN, B. 23, 996). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Benzilmonoxim (Bd. VII, S. 757) mit Zinnchlorür und wäbr. (BRAUN, B. 22, 557) oder alkoholischer (PSCHORR, BRÜGGEMANN, B. 35, 2740) Salzsäure. — Nadeln (aus Äther). F: 109° (korr.) (P., BRÜGG.). Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther und Chloroform (P., BRÜGG.). —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 243° (korr.); löslich in 7 Tln. heißem Alkohol, in 12 Tln. kaltem Alkohol, in 20 Tln. Wasser (P., BRÜGG.). — Pikrat  $C_{14}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe, schwer lösliche Krystalle (N.). —  $C_{14}H_{13}ON + HCl + SnCl_2 + H_2O$ . Prismen (P., BRÜGG.). —  $2C_{14}H_{13}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbbraune Krystalle. Schmilzt bei 192—193° unter Aufschäumen (N.).

**ms-Anilino-desoxybenzoin, Phenyl-desylamin, Desylanilin**  $C_{20}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 10 g dl-Benzoin (Bd. VIII, S. 167) mit 5 g Anilin auf 200° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 2) oder auf 100° (LACHOWICZ, *M.* 14, 280). Aus l-Benzoin und Anilin bei 100° (WREN, *Soc.* 95, 1601). Beim Versetzen einer Lösung von 5 g Desylbromid (Bd. VII, S. 436) in 15 ccm Alkohol mit 3,4 g Anilin (BISCHLER, FREMAN, B. 26, 1337). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 97—98° (B., F.), 99° (V.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol, Chloroform und Aceton (V.). — Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure sowie auch mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) (V.). Durch Einw. von Natriumamalgam auf Desylanilin in 90%igem Alkohol wird Phenyl-[ $\alpha$ -anilino-benzyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 712) erhalten (V.). Beim Glühen mit Zinkstaub werden Anilin, Benzaldehyd und wenig Desoxybenzoin gebildet (V.). Beim Behandeln von Desylanilin mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht N-Nitroso-N-desyl-anilin (S. 104) (V.). Beim Erhitzen von Desylanilin mit Mineralsäuren wird Anilin abgespalten (V.). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entsteht ms-Acetylanilino-desoxybenzoin (S. 104) (V.; B., F.). Desylanilin gibt beim Erhitzen mit Anilin an der Luft auf 180° Benzil-dianil (Bd. XII, S. 210) (LACHOWICZ, *M.* 14, 283). Beim Kochen mit Anilin und etwas salzsaurem Anilin entsteht 2,3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (B., F.; JAPP, MURRAY, B. 26, 2640; *Soc.* 65, 890; L., *M.* 15, 402). Beim Erhitzen von Desylanilin mit 3,4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 148) entsteht 6-Methyl-2,3-diphenyl-chinoxalin (Syst. No. 3492) (B., F.). —  $C_{20}H_{17}ON + HCl$ . Nadeln. F: 185° (L., *M.* 14, 281).

**x-Brom-desylanilin**  $C_{20}H_{16}ONBr$ . B. Beim Eintröpfeln von Brom in eine äther. Lösung von Desylanilin (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 10). — Gelbliche Prismen (aus Aceton). F: 167° bis 168°.

**ms-o-Toluidino-desoxybenzoin, o-Tolyl-desylamin, Desyl-o-toluidin**  $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Bei  $\frac{3}{4}$  stdg. Erhitzen gleicher Teile Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und o-Toluidin auf 150° (BANDROWSKI, *M.* 9, 693). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 141°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther.

**ms-p-Toluidino-desoxybenzoin, p-Tolyl-desylamin, Desyl-p-toluidin**  $C_{21}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und p-Toluidin bei 200—210° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 16) oder besser bei 140° im Kohlendioxidstrom (LACHOWICZ, *M.* 14, 288). Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 5 g Desylbromid (Bd. VII, S. 436)

<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Desoxybenzoin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch a. Bd. VII, S. 431.

mit 4 g p-Toluidin (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1338). Entsteht neben den beiden  $\alpha$ -p-Toluidino-phenyllessigsäure-benzalamiden (Syst. No. 1905) beim Kochen von 100 g Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910), 54 g Benzaldehyd und 1 Liter 80%igem Alkohol mit 50 g Cyankalium (v. MILLER, PLÖCHL, *B.* 29, 1736). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (B., F.), 144° (V.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leichter in Benzol (B., F.). — Bei der Einw. von  $KMnO_4$  entstehen Benzoesäure und p-Toluidin (V.). Durch Kochen mit alkoh. Kali wird Benzoesäure gebildet (V.). Gibt beim Erhitzen mit Anilin an der Luft auf 180° Benzil-phenylimid-p-tolylimid (Bd. XII, S. 914) (LACHOWICZ, *M.* 14, 291). Liefert beim Erhitzen mit salzsäurem Anilin 2.3-Diphenyl-indol (Syst. No. 3092) und 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (Syst. No. 3092) (L., *M.* 15, 403; vgl. B., F.; L., *M.* 14, 290; JAFF, MURRAY, *B.* 26, 2640; *Soc.* 65, 890). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin an der Luft auf 180° Benzil-bis-p-tolylimid (Bd. XII, S. 914) (L., *M.* 14, 289). Liefert beim Erhitzen mit salzsäurem p-Toluidin 5-Methyl-2.3-diphenyl-indol (L., *M.* 15, 403; vgl. B., F.; L., *M.* 14, 288; J., *M.*). —  $C_{21}H_{19}ON + HCl$ . Krystallmasse. Ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol (B., F.).

x-Nitro-[desyl-p-toluidin]  $C_{21}H_{19}O_2N_2$ . *B.* Man erwärmt 1 Tl. Desyl-p-toluidin mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,2), bis die auf der Oberfläche schwimmende ziegelrote Masse anfängt flüssig zu werden; man gießt die Masse sofort in Wasser und kristallisiert den erhaltenen Niederschlag wiederholt aus Alkohol und dann aus alkoholhaltigem Aceton um (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 18). — Rote Krystalle. F: 153°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, ziemlich leicht in Aceton.

x,x-Dinitro-[desyl-p-toluidin]  $C_{21}H_{17}O_4N_2$ . *B.* Man erwärmt 1 Tl. Desyl-p-toluidin mit 30 Tln. Salpetersäure (D: 1,2), bis die auf der Oberfläche schwimmende Masse braun geworden ist. Man gießt das Produkt sofort in kaltes Wasser, kocht den Niederschlag mit Alkohol aus und kristallisiert ihn dann aus Aceton um (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 20). — Goldgelbe Schuppen (aus Aceton). F: 195°. Ziemlich leicht löslich in Aceton.

ms- $\beta$ -Naphthylamino-desoxybenzoin,  $\beta$ -Naphthyl-desylamin  $C_{24}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Stehen einer mit 10,4 g  $\beta$ -Naphthylamin versetzten alkoh. Lösung von 10 g Desylbromid (Bd. VII, S. 436) (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1339). Aus Benzoin (Bd. VIII, S. 167) und  $\beta$ -Naphthylamin bei 215° (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 22). — Nadeln (aus Alkohol). F: 131–132° (B., F.), 130° (V.). Schwer löslich in Äther und kaltem Alkohol, leicht in Benzol (B., F.). —  $C_{24}H_{19}ON + HCl$ . Nadeln (B., F.).

ms-Acetylanilino-desoxybenzoin, N-Desyl-acetanilid  $C_{22}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Aufkochen von Desylanilin (S. 103) mit Essigsäureanhydrid (VOIGT, *J. pr.* [2] 34, 9; BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1338). — Nadeln (aus Benzol). F: 153° (V.), 155° (B., F.). Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Äther (B., F.).

ms-[Acetyl-p-toluidino]-desoxybenzoin, N-Desyl-[acet-p-toluidid]  $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von Desyl-p-toluidin mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (BISCHLER, FIREMAN, *B.* 26, 1339). — Runde Scheiben oder Tafeln (aus Alkohol). F: 150°. Leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Benzol.

N-Desyl-phthalamidsäure  $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. N-Desyl-phthalimid (Syst. No. 3211) mit 1 Mol.-Gew. Natronlange (NEUMANN, *B.* 23, 995). — Schmilzt bei 168° unter Aufschäumen. —  $AgC_{22}H_{15}O_4N$ . Niederschlag.

N-Phenyl-N'-desyl-harnstoff  $C_{21}H_{19}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Desylamin (S. 103) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in benzolischer Lösung (PSCHOBB, BRÜGGEMANN, *B.* 35, 2742). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 174–175° (korr.).

N,N-Dimethyl-N'-desyl-p-phenylendiamin  $C_{22}H_{23}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Bei 15–20 Minuten langem Schmelzen äquimolekularer Mengen von p-Amino-dimethylanilin (Bd. XIII, S. 72) und Benzoin (Bd. VIII, S. 167) (VOGTHER, *B.* 25, 639). — Orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 126–127°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Wird von verd. Salzsäure nicht angegriffen.

N,N'-Didesyl-p-phenylendiamin  $C_{24}H_{25}O_2N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH]_2C_6H_4$ . *B.* Etwa 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin und 2 Mol.-Gew. Benzoin (Bd. VIII, S. 167) werden mit etwas salzsäurem p-Phenylendiamin erhitzt (JAFF, MELDRUM, *Soc.* 75, 1045). — Gelbe Blättchen (aus Benzol). Erweicht bei ungefähr 230° und ist bei 257° völlig geschmolzen.

N,N'-Didesyl-N,N'-diacetyl-p-phenylendiamin  $C_{28}H_{33}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3)]_2C_6H_4$ . *B.* Durch 10 Minuten langes Erhitzen von N,N'-Didesyl-p-phenylendiamin mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid (JAFF, MELDRUM, *Soc.* 75, 1045). — Nadeln (aus Amylalkohol). F: 279°.

ms-Phenylnitrosamino-desoxybenzoin, N-Nitroso-N-desyl-anilin, Phenyl-desyl-nitrosamin  $C_{20}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von Desylanilin mit Natriumnitrit und dann tropfenweise mit Salzsäure



(VORGT, *J. pr.* [2] 34, 6). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 140° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leichter in Aceton und Benzol.

[4-Amino-phenyl]-[4-amino-benzyl]-keton, 4,4'-Diamino-desoxybenzoin<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Erwärmen von 4,4'-Diamino-tolan (Bd. XIII, S. 269) mit verdünnten Säuren (KALLE & Co., D. R. P. 45371; *Frdl.* 2, 457; ZINCKE, FRIES, A. 325, 74). — Gelbliche Nadeln (aus heißem verdünntem Alkohol oder Wasser). F: 145° (K. & Co.; Z., F.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Wasser (Z., F.). —  $C_{14}H_{14}ON_2 + 2HCl$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser (Z., F.). — Sulfat. Nadelchen. Sehr wenig löslich (Z., F.).

Monoacetylderivat  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = (C_{14}H_{14}ON_2)CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4,4'-Diamino-tolan (Bd. XIII, S. 269) mit Eisessig (Z., F., A. 325, 75). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198° bis 205°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 4,4'-Diamino-desoxybenzoin, beim Erhitzen mit Acetanhydrid dessen Diacetylderivat (s. u.).

Diacetylderivat  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = (C_{14}H_{14}ON_2)(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4,4'-Diamino-desoxybenzoin (s. o.) oder dessen Monoacetylderivat und Acetanhydrid (Z., F., A. 325, 75). — Nadeln (aus Eisessig). F: 272°.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-benzophenons*  $C_{14}H_{13}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 439).

5-Amino-2-methyl-benzophenon  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von N-p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 170–180° entsteht neben 6-Phthalimido-3-methyl-benzophenon (Syst. No. 3211) in geringer Menge 5-Phthalimido-2-methyl-benzophenon, das nicht rein isoliert wurde und bei der Spaltung mit Eisessig + konz. Salzsäure 5-Amino-2-methyl-benzophenon liefert (HANSCHKE, B. 32, 2029). — Öl. —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Schmilzt zwischen 120° und 150°. —  $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 147–149°.

5-Benzamino-2-methyl-benzophenon  $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Benzoylierung von 5-Amino-2-methyl-benzophenon (s. o.) (HANSCHKE, B. 32, 2030). — Nadeln (aus Alkohol). F: 136–138°.

3. *Aminoderivate des 3-Methyl-benzophenons*  $C_{14}H_{13}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 440).

4-Amino-3-methyl-benzophenon  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt 1 Mol.-Gew. o-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid ca. 15 Stdn. auf 220–230° und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 85, 590). — Schwach gelblich gefärbte Prismen (aus Wasser). F: 112°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Platten. F: 215–220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser. —  $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$ . Platten. Zersetzungspunkt 105–110°. Schwer löslich in Wasser.

4-Dimethylamino-3-methyl-benzophenon  $C_{16}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ . Das von O. FISCHER, A. 206, 91 unter dieser Formel beschriebene Produkt ist nach MEISENHEIMER, BUDKEWICZ, KANANOW, A. 423 [1921], 78, 84 im wesentlichen N-Methyl-[benz-o-toluidin] (Bd. XII, S. 796) gewesen.

4-Acetamino-3-methyl-benzophenon  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Acetylieren von 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 85, 593). — Platten (aus Alkohol). F: 175°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Propionylamino-3-methyl-benzophenon  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Propionylchlorid (CH., L., Soc. 85, 593). — Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. Leicht löslich in Alkohol.

4-Benzamino-3-methyl-benzophenon  $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Benzoylierung von 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (CH., L., Soc. 85, 593). — Prismen (aus Alkohol). F: 158°.

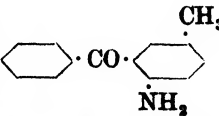
4-Carbomethoxyamino-3-methyl-benzophenon, [3-Methyl-4-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester  $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Chlorameisensäure-methylester (Bd. III, S. 9) (CH., L., Soc. 85, 593). — Platten (aus Alkohol). F: 107°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Desoxybenzoin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 431.



**4-Carbäthoxyamino-3-methyl-benzophenon**, [2-Methyl-4-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [2-Methyl-4-benzoyl-phenyl]-urethan  $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Amino-3-methyl-benzophenon (S. 105) und Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (CH., L., Soc. 85, 594). — Prismen (aus Petroläther). F: 88°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Petroläther.

**4-[Acetyl-chlor-amino]-3-methyl-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Acetamino-3-methyl-benzophenon (S. 105) in Alkohol und einer schwach sauren Chlorkalklösung (CH., L., Soc. 85, 593). — Prismen (aus Petroläther). F: 110°. Leicht löslich in Chloroform, schwer in Petroläther.

**6-Amino-3-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Benzoylchlorid und Zinkchlorid auf 170–180° entsteht neben  5-Phthalimido-2-methyl-benzophenon 6-Phthalimido-3-methyl-benzophenon (Syst. No. 3211), das bei der Spaltung mit rauchender Salzsäure bei 160° 6-Amino-3-methyl-benzophenon liefert (HANSCHKE, B. 32, 2023). Man erhitzt 1 Mol.-Gew. p-Toluidin mit 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid ca. 15 Stdn. auf 220–230° und kocht das Reaktionsprodukt mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 85, 594). — Gelbe Nadeln oder sechseckige Tafeln. F: 64° (H.), 66° (CH., L.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton, Eisessig und Ligroin (H.). — Wird in 75%igem Alkohol durch Natriumamalgam zu 6-Amino-3-methyl-diphenyl-carbinol (Bd. XIII, S. 714) reduziert (H.). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 160–180° 2-Oxo-6-methyl-4-phenyl-chinazolin-dihydrid  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(C_6H_5) \cdot N \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3572) (H.). —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Nadeln. F: 179–180° (Zers.) (H.), 195–197° (CH., L.). Färbt sich an der Luft gelbbraun; wird von Wasser zerlegt (H.). — Pikrat  $C_{14}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 145° (H.).

**6-Acetamino-3-methyl-benzophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Acetylierung von 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 85, 595). — Platten (aus Alkohol). F: 159°.

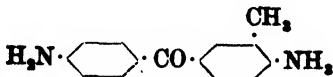
**6-Propionylamino-3-methyl-benzophenon**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Propionylchlorid (CH., L., Soc. 85, 596). — Platten (aus Alkohol). F: 99°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**6-Benzamino-3-methyl-benzophenon**  $C_{21}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Benzoylierung von 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) (HANSCHKE, B. 32, 2023; CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 85, 596). — Würfel oder Nadeln (aus Alkohol). F: 114° bis 116° (H.), 118° (CH., L.); ziemlich löslich in Alkohol (CH., L.).

**6-Carbomethoxyamino-3-methyl-benzophenon**, [4-Methyl-2-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-methylester  $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (CHATTAWAY, LEWIS, Soc. 85, 596). — Platten (aus Alkohol). F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

**6-Carbäthoxyamino-3-methyl-benzophenon**, [4-Methyl-2-benzoyl-phenyl]-carbamidsäure-äthylester, [4-Methyl-2-benzoyl-phenyl]-urethan  $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 6-Amino-3-methyl-benzophenon (s. o.) und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (CH., L., Soc. 85, 596). — Bläugelbe Prismen (aus Petroläther). F: 58°. Leicht löslich in Alkohol, Petroläther.

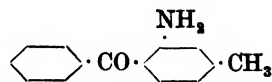
**6-[Acetyl-chlor-amino]-3-methyl-benzophenon**  $C_{16}H_{14}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NCl \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 6-Acetamino-3-methyl-benzophenon (s. o.) in Alkohol und einer schwach sauren Chlorkalklösung (CH., L., Soc. 85, 595). — Platten (aus Petroläther). F: 116°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in warmem Äther.

**4,4'-Diamino-3-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Rosanilin (Bd. XIII, S. 763) mit  Wasser auf 270° (LIEBERMANN, B. 16, 1929). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). Schmilzt unter Erweichen etwas über 220°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in verd. Salzsäure.

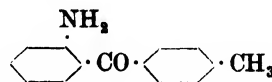
**4,4'-Bis-benzamino-3-methyl-benzophenon**  $C_{22}H_{19}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von 4,4'-Diamino-3-methyl-benzophenon (s. o.) mit dem 6-fachen Gewicht Benzoylchlorid (LIEBERMANN, B. 16, 1929). — Nadeln (aus Eisessig). F: 226°. Schwer löslich in Alkohol.

4. *Aminoderivate des 4-Methyl-benzophenons*  $C_{14}H_{13}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 440).

**2-Amino-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, MILNE, *B.* 5, 685). — Wird aus den Salzen durch Natronlauge, als ein lockeres Pulver gefällt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Die Salze trocknen gummiartig ein.



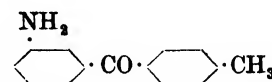
**2'-Amino-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-p-Toluyl-benzoesäure-amid (Bd. X, S. 760) mit Brom und Alkali (KIPPENBERG, *B.* 30, 1133). Durch Verseifung von 2'-p-Toluolsulfamino-4-methyl-benzophenon (s. u.) mit Schwefelsäure (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4277). Durch Reduktion von 2'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (KLIEGL, *B.* 41, 1846, 1848). Entsteht auch durch Reduktion von 3-p-Tolyl-anthranil  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(C_6H_4 \cdot CH_3) \\ | \\ N \end{matrix} \cdot O$



(Syst. No. 4199) (KL.). — Gelbe Prismen oder Tafeln (aus absol. Alkohol), goldgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 96° (KIP.), 95° (U., B.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol (U., B.). — Wird von Natriumamalgam in verd. Alkohol zu [2-Amino-phenyl]-p-tolyl-carbinol (Bd. XIII, S. 714) reduziert (KIP.). Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff auf 180—190° 2-Oxo-4-p-tolyl-chinazolindihydrid  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(C_6H_4 \cdot CH_3) : N \\ | \\ NH \end{matrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3572) (KIP.). — Pikrat  $C_{14}H_{13}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Alkohol). Bräunt sich bei ca. 140°, schmilzt bei 146° (KIP.).

**2'-p-Toluolsulfamino-4-methyl-benzophenon**  $C_{21}H_{19}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man erwärmt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in Toluol mit Phosphorpentachlorid bis zur Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung, fügt zu der erkalteten Lösung Aluminiumchlorid und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Eiswasser; als Nebenprodukt werden geringe Mengen p,p-Ditolylsulfon (Bd. VI, S. 419) erhalten (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4276). — Krystalle. *F.*: 123°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, sonst leicht löslich.

**3'-Amino-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 312). — Säulen (aus Alkohol). *F.*: 111°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{14}H_{13}ON + HCl$ . Nadeln. *F.*: 198°. —  $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$ . Nadeln. *F.*: 142°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol.



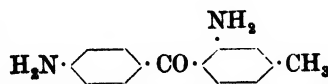
**Oxim**  $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim gelinden Erwärmen von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon mit salzsaurem Hydroxylamin und Natronlauge in alkoh. Lösung (LIMPRICHT, LENZ, *A.* 286, 315). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 146°.

**3'-Acetamino-4-methyl-benzophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon mit Essigsäureanhydrid (LI., LE., *A.* 286, 314). Beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in die Lösung von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon in Eisessig (LI., LE.). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 139°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther und Ligroin.

**4'-Amino-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}ON = H_2N \cdot \text{Benzene ring} \cdot CO \cdot \text{Benzene ring} \cdot CH_3$ . *B.* Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 443) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* 286, 325). — Spieße (aus Benzol). *F.*: 179°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, schwer in Ligroin. —  $2C_{14}H_{13}ON + H_2SO_4$ . Blättchen. Schmilzt bei 210—216° unter Zersetzung.

**4'-Acetamino-4-methyl-benzophenon**  $C_{16}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Eintragen von Phosphorpentoxyd in die Lösung von 4'-Amino-4-methyl-benzophenon in Eisessig (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* 286, 326). — Schuppen (aus Äther). *F.*: 155°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**2,4'-Diamino-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2,4'-Dinitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 443) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, *A.* 286, 327). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 178°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. —  $C_{14}H_{14}ON_2 + H_2SO_4$ . Warzen.



**2,3,4'-Triamino-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{15}ON_3$ ,  $H_2N$   $NH_2$   
 a. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von  
 2,3,4'-Trinitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 443) mit  
 Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, A. 286,  
 327). — Nadeln. F: 199°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol.

### 3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{15}H_{14}O$ .

1. **Aminoderivate des  $\beta$ -Phenyl-propio-phenons**  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 444).

**$\beta$ -Anilino- $\beta$ -phenyl-propio-phenon**,  $\omega$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetophenon (Benzalacetophenon-Anilin)  $C_{21}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei 24-stdg. Stehen molekularer Mengen Anilin und Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) in alkoh. Lösung (TAMBOUR, WILDI, B. 31, 352). Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Acetophenon (Bd. VII, S. 271) in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 158). — Nadelchen (aus Benzol). F: 175° (T., W.), 173° (CH. M.). Leicht löslich in warmen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroin, Äther und Methylalkohol (T., W.; CH. M.). — Spaltet sich beim Destillieren in Anilin und Benzalacetophenon (T., W.; CH. M.). Liefert bei der Einw. von konz. Schwefelsäure Benzalacetophenon (CH. M.).

**$\beta$ -p-Toluidino- $\beta$ -phenyl-propio-phenon**,  $\omega$ -[ $\alpha$ -p-Toluidino-benzyl]-acetophenon (Benzalacetophenon-p-Toluidin)  $C_{21}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_4) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1 g  $\omega$ -[ $\alpha$ -Chlor-benzyl]-acetophenon (Bd. VII, S. 444) mit 2,4 g p-Toluidin bis zum Schmelzen (RUPE, SCHNEIDER, B. 28, 964). Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und p-Toluidin in alkoh. Lösung (TAMBOUR, WILDI, B. 31, 353). Aus Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 158). — Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (T., W.; CH. M.), 166,5° (R., SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in kaltem (R., SCH.; CH. M.). Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren oder beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in p-Toluidin und Benzalacetophenon (R., SCH.).

Verbindung  $C_{21}H_{21}ONBr$ . B. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Brom in die gut gekühlte Lösung von 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -[ $\alpha$ -p-Toluidino-benzyl]-acetophenon (s. o.) in Chloroform (RUPE, SCHNEIDER, B. 28, 964). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 100,5°.

**$\beta$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]- $\beta$ -phenyl-propio-phenon**,  $\omega$ -[ $\alpha$ -( $\beta$ -Naphthylamino)-benzyl]-acetophenon (Benzalacetophenon- $\beta$ -Naphthylamin)  $C_{25}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_{10}H_7) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Zufügen von konz. Natronlauge zur Lösung von Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in Alkohol (TAMBOUR, WILDI, B. 31, 353). Durch 1-stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) und Benzal- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) in Gegenwart von alkoh. Kali (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 159, 395 Anm.). — Nadelchen (aus Benzol). F: 200° (T., W.), 199° (CH. M.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Alkohol (CH. M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb (T., W.).

**Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-amin** (Dibenzalacetophenonamin)  $C_{20}H_{17}O_2N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$ . B. Bei der Einw. von alkoh. Ammoniak auf Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) (TAMBOUR, WILDI, B. 31, 349). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 163° (Gasentwicklung). Löslich in konz. Schwefelsäure mit pfirsichroter Farbe.

**N,N-Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-2-nitro-anilin** (Di-benzalacetophenon-o-Nitranilin)  $C_{25}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) in alkoh. Natronlauge (T., W., B. 31, 351). — Hellrote Nadelchen (aus Eisessig). F: 243°. Leicht löslich in siedendem Benzol, Chloroform und Aceton, schwer in Methylalkohol und Äther. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellorange-gelb.

**N,N-Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-3-nitro-anilin** (Di-benzalacetophenon-m-Nitranilin)  $C_{25}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) in alkoh. Natronlauge (T., W., B. 31, 351). — Gelbes Pulver. F: 238–240° (Zers.). Schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

**N,N-Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-4-nitro-anilin** (Di-benzalacetophenon-p-Nitranilin)  $C_{25}H_{20}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) in alkoh. Natronlauge (T., W., B. 31, 351). — Gelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 251–252°. Ziemlich leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

**5-Nitro-2-[bis-( $\alpha$ -phenacyl-benzyl)-amino]-toluol** (Di-benzalacetophenon-Nitrotoluidin)  $C_{25}H_{23}O_3N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_3$ . B. Aus Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und 5-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 846) in alkoh. Natronlauge (T., W., B. 31, 350). — Schwefelgelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 203°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Eisessig, schwer in Methylalkohol und Äthylalkohol, unlöslich in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange-gelb.

**Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]- $\alpha$ -naphthylamin** (Di-benzalacetophenon- $\alpha$ -Naphthylamin)  $C_{40}H_{33}O_2N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Naphthylamin und Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) mit alkoh. Natronlauge (T., W., B. 31, 352). — Grünliche Prismen (aus Eisessig). F: 180°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin und Methylalkohol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange-gelb.

**N.N-Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-acetamid** (Acetyldibenzalacetophenonamin)  $C_{32}H_{29}O_3N = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5)]_2N \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei der Acetylierung von Bis-[ $\alpha$ -phenacyl-benzyl]-amin (T., W., B. 31, 350). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 149°. Schwer löslich in Äther, sonst leicht löslich. Ist in konz. Schwefelsäure mit rötlichgelber Farbe löslich.

**2. Aminoderivate des Dibenzylketons**  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 445).

**Benzyl-[ $\alpha$ -anilino-benzyl]-keton-anil,  $\alpha$ -Anilino- $\alpha\alpha'$ -diphenyl-aceton-anil**  $C_{22}H_{21}N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von Benzyl-[ $\alpha$ -brom-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 447) und Anilin (FRANCIS, Soc. 75, 870). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol. — Hydrochlorid. F: 176°. Fast unlöslich in Wasser.

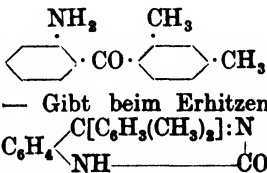
**Bis-[ $\alpha$ -phenacetyl-benzyl]-amin**  $C_{30}H_{27}O_2N = [C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5)]_2NH$ . B. Bei der Einw. von Ammoniak auf die kalte, alkoholische Lösung von Benzyl-[ $\alpha$ -brom-benzyl]-keton (Bd. VII, S. 447) (FRANCIS, Soc. 75, 870). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 124°. Löslich in Äther und Benzol, unlöslich in Petroläther.

**3. Aminoderivat des 4-Acetyl-diphenylmethans**  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 449).

**x-Amino-4-acetyl-diphenylmethan**  $C_{15}H_{15}ON = H_2N \cdot C_{15}H_{10} \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des x-Nitro-4-acetyl-diphenylmethans (Bd. VII, S. 449) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (DUVAL, C. r. 146, 343; Bl. [4] 7, 793). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 135,5°. Leicht löslich in Benzol und Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Ligroin.

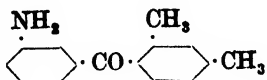
**4. Aminoderivate des 2.4-Dimethyl-benzophenons**  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 449).

**2'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon**  $C_{15}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-[2.4-Dimethyl-benzoyl]-benzamid (Bd. X, S. 767) durch Einw. von Brom und Natronlauge (DRAWEIT, B. 32, 1260). — Gelbe Tafeln (aus Alkohol). F: 89°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff 2-Oxo-4-[2.4-dimethyl-phenyl]-chinazolindihydrid  $C_{16}H_{14}N_2$  (Syst. No. 3572). —  $C_{15}H_{15}ON + HCl$ . Krystalle, die sich bei 160° bräunen und bei 170° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. — Pikrat  $C_{15}H_{15}ON + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 100–101°.



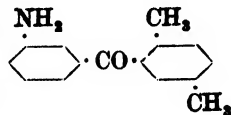
**2'-Benzamino-2.4-dimethyl-benzophenon**  $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von 2'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon (s.o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (D., B. 32, 1261). — Nadeln (aus Alkohol). F: 124°.

**3'-Amino-2.4-dimethyl-benzophenon**  $C_{15}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 3'-Nitro-2.4-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 450) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRIOT, FALKENBERG, A. 286, 334). — F: 118°. Löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.



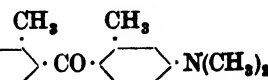
5. *Aminoderivat des 2.5-Dimethyl-benzophenons*  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 450).

3'-Amino-2.5-dimethyl-benzophenon  $C_{15}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3'-Nitro-2.5-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 451) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, FALKENBERG, A. 286, 341). — Harz. —  $2C_{15}H_{15}ON + H_2SO_4$ . Drusen. Leicht löslich in Wasser.



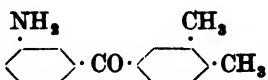
6. *Aminoderivat des 2.2'-Dimethyl-benzophenons*  $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzophenon  $C_{17}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Dimethyl-m-toluidin (Bd. XII, S. 857) und  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$  Phosgen (REITZENSTEIN, RUNGE, J. pr. [2] 71, 114).



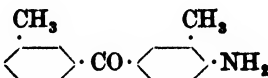
7. *Aminoderivat des 3.4-Dimethyl-benzophenons*  $C_{15}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 451).

3'-Amino-3.4-dimethyl-benzophenon  $C_{15}H_{15}ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3'-Nitro-3.4-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 451) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, FALKENBERG, A. 286, 339). — Harz. Leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $2C_{15}H_{15}ON + H_2SO_4$ . Drusen. Leicht löslich in Wasser.



8. *Aminoderivate des 3.3'-Dimethyl-benzophenons*  $C_{15}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ .

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-benzophenon  $C_{15}H_{16}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Neufuchsin (Bd. XIII, S. 771) bei der Spaltung mit Salzsäure (Höchster Farbwerk, H. F. 59775; *Frdl.* 3, 113). Aus dem Diacetylderivat (F: 202°) des 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethans (Bd. XIII, S. 262) durch Oxidation mit Chromsäure in Eisessig und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (VONGERICHTEN, BOOK, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 250; C. 1903 II, 441). — F: 210° (H. F.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 720) (V., B.). — Die Acetylverbindung schmilzt bei 250–251° (V., B.).



4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon  $C_{17}H_{20}ON_2 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$ . B. Man erhitzt technisches Auramin G (s. u.) mit verd. Salzsäure (GNEHM, WRIGHT, B. 35, 913; C. 1903 I, 399). — Gelbgefärbte Nadeln (aus Aceton). F: 80–81°. — Gibt bei der Reduktion in Alkohol mit Natriumamalgam 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzylhydrol (Bd. XIII, S. 720) (G., W.). —  $C_{17}H_{20}ON_2 + 2HCl$ . Gelbe Säulen (aus Alkohol). Erweicht bei 215°, schmilzt bei 220° unter Zersetzung (G., W., C. 1903 I, 399).

4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid  $C_{17}H_{21}N_3 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2C:NH$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 263) mit Schwefel, Salmiak und Kochsalz in einem Strom trocknen Ammoniaks auf 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 67478; *Frdl.* 3, 90; GNEHM, WRIGHT, B. 35, 913; vgl. *Schultz, Tab.* No. 494). Man erhält die freie Base, wenn man das rohe salzsaure Salz in Wasser von 70° löst, die Lösung filtriert, auf 0° abkühlt und mit verd. Ammoniak stark alkalisch macht (G., W., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 1). — Hellgelbe Krystalle. F: 119–120°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol (G., W., B. 35, 913; C. 1903 I, 399). — Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzhydrolamin (Leukauramin G; Bd. XIII, S. 310) (G., W.). — Hydrochlorid. Gelbe glänzende Blättchen (aus Alkohol + Äther). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G., W., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 1). Färbt gebeizte Baumwolle gelb mit grünem Stich (B. A. S. F.) und findet unter der Bezeichnung Auramin G als Farbstoff Verwendung. —  $C_{17}H_{21}N_3 + HI + I_2$ . B. Durch Zusatz von Jodjodkaliumlösung zur Lösung des Hydrochlorids (PILLET, GILLERON, C. 1907 I, 1259). —  $C_{17}H_{21}N_3 + H_2SO_4 + C_2H_5 \cdot OH$ . Orangefarbene Nadeln. F: 182°; der Krystallalkohol entweicht bei mehrstündigem Erhitzen auf 90°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (G., W.). — Oxalat  $C_{17}H_{21}N_3 + C_2H_3O_4 + C_2H_5 \cdot OH$ . Krystalle. F: 210° (Zers.); löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Wasser (G., W.). — Pikrat  $C_{17}H_{21}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Nadeln. F: 234° (G., W.).

4.4'-Bis-äthylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid  $C_{19}H_{23}N_3 = [C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2C:NH$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen von 4.4'-Bis-äthylamino-3.3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 263) mit Schwefel, Salmiak und Kochsalz in einem Strom trocknen Ammoniaks auf 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 68004; *Frdl.*

3, 91). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. Färbt gebeizte Baumwolle gelb mit grünem Stich.

**4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-thiobenzophenon**  $C_{17}H_{20}N_2S = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CS$ . B. Aus 4.4'-Bis-methylamino-3.3'-dimethyl-benzophenon-imid (S. 110) und Schwefelwasserstoff in warmer, alkoholischer Lösung (GNEHM, WRIGHT, B. 35, 914). — Blaustichigrote Krystalle. F: 176—177°. —  $C_{17}H_{20}N_2S + HCl$ . —  $C_{17}H_{20}N_2S + 2HCl$ .

9. **Aminoderivate des 4.4'-Dimethyl-benzophenons**  $C_{15}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 451).

**3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon**  $C_{15}H_{16}ON_2$ ,  
a. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3.3'-Dinitro-4.4'-dimethyl-benzophenon (Bd. VII, S. 452), gelöst in Eisessig, mit Zinnchlorür und Salzsäure (LANGE, ZUFALL, A. 271, 7). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 171—172°. —  $C_{15}H_{16}ON_2 + 2HCl$ .

**3.3'-Bis-acetamino-4.4'-dimethyl-benzophenon**  $C_{19}H_{20}O_3N_2 = [CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CO$ . B. Durch Kochen von 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (LANGE, ZUFALL, A. 271, 8). Durch Vermischen von 3.3'-Diamino-4.4'-dimethyl-benzophenon in Äther mit Essigsäureanhydrid (L., Z.). — Nadelchen. F: 196° bis 197°.

#### 4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{18}H_{16}O$ .

1. **Aminoderivat des m-Tolyl-β-phenäthyl-ketons**  $C_{18}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

**m-Tolyl- [β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton**  $C_{22}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Methyl-m-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 397). — F: 172°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Methylalkohol. — Geht beim Auflösen in konz. Schwefelsäure in m-Tolyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 490) über.

2. **Aminoderivat des p-Tolyl-β-phenäthyl-ketons**  $C_{18}H_{16}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

**p-Tolyl- [β-anilino-β-phenyl-äthyl]-keton**  $C_{22}H_{21}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) in Alkohol (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 397). — F: 173°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Methylalkohol. — Geht beim Auflösen in konzentrierter kalter Schwefelsäure in p-Tolyl-styryl-keton (Bd. VII, S. 490) über.

3. **Aminoderivat des α-Acetyl-dibenzyls**  $C_{18}H_{16}O = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 453).

**α'-Anilino-α-acetyl-dibenzyl, α-Phenyl-α-[α-anilino-benzyl]-aceton**  $C_{22}H_{21}ON = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Formen.

**α-Form.** B. Aus Methyl-benzyl-keton (Bd. VII, S. 303) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) beim 7-tägigen Erhitzen auf 55° (FRANCIS, LUDLAM, Soc. 81, 957). — Gelbe Krystalle. F: 173—174°. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 180° und ebenso beim Stehen an der Luft. — Hydrochlorid. Sehr unbeständig. Zersetzt sich zwischen 140° und 190°. Wird durch Wasser dissoziiert.

**β-Form.** B. Aus der α-Form und einer Spur Piperidin in Benzol (F., L.). — F: 182°. Geht bei öfterem Umkrystallisieren aus Benzol in die α-Form über.

**γ-Form(?).** B. Aus der α-Form in Benzol und Natriumäthylat (F., L.). — F: 184°.

4. **Aminoderivate des Benzhydrylaceton**  $C_{18}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 455).

**4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylaceton**  $C_{20}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von α-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester (Syst. No. 1916) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (FOSSE, C. r. 146, 1040; A. ch. [8] 18, 520). Beim 5-stdg. Erhitzen von ms-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton (S. 176) mit alkoh. Kalilauge am Rückflußkühler (F., C. r. 146, 1041; A. ch. [8] 18, 540). Neben ω-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124) beim kurzen

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] geben WEYGAND (B. 57, 414, 417) und WEYGAND, MATTHES (B. 59, 2248) den Schmelzpunkt 141° an.



Erhitzen von  $\alpha$ -[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]- $\alpha$ -benzoyl-aceton (S. 230) mit alkoh. Kali (F., C. r. 146, 1042; A. ch. [8] 18, 551). — Nadeln. F: 110° (F., C. r. 146, 1040). — Geht beim längeren Erhitzen auf den Schmelzpunkt in eine unterhalb 90° schmelzende Masse von gleicher Zusammensetzung über (F., A. ch. [8] 18, 520). —  $C_{20}H_{23}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ .

Oxim  $C_{20}H_{23}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3$ . B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylacetone (S. 111), salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (Fossz, C. r. 146, 1040; A. ch. [8] 18, 521). — F: 136–137°.

Semicarbazon  $C_{21}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . B. Beim Vermischen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylacetone (S. 111) mit einer kalten alkoholischen Lösung von salzsaurem Semicarbazid und Natriumacetat (F., C. r. 146, 1040; A. ch. [8] 18, 522). — F: 185° (Zers.).

5. *Aminoderivate des 6- oder des 3-Benzoyl-pseudocumols*<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{11}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(CH_3)_2$ .

5-Amino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol<sup>1)</sup>, 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon  $C_{18}H_{19}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von N-[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) mit konz. Schwefelsäure auf 160° oder mit konz. Salzsäure im Rohr auf 140–150° (FRÖHLICH, B. 17, 1806). — Citronengelbe Nadeln oder hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 130°. Destilliert unersetzt. Nicht flüchtig mit Wasserdämpfen. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. —  $2C_{18}H_{19}ON + 2HCl + PtCl_4$ . Orange-gelbe Nadeln.

5-Dimethylamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol-jodmethylat<sup>1)</sup>, Trimethyl-[2.4.5-trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-ammoniumjodid  $C_{19}H_{24}ONI = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot N(CH_3)_3I$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon (s. o.) und 3 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung bei 100° (F., B. 17, 2675). — Krystallwasserhaltige Prismen (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser im Vakuum und schmilzt dann bei 187° unter Zersetzung.

5-Acetamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol<sup>1)</sup>, 6 oder 5-Acetamino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon  $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen des 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenons mit Acetylchlorid auf dem Wasserbade (F., B. 17, 2674). — Nadeln (aus Eisessig). F: 170°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther und in kaltem Eisessig.

5-Benzamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol<sup>1)</sup>, 6 oder 5-Benzamino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenon  $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erwärmen des 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenons (s. o.) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (F., B. 17, 1806). — Nadeln (aus Eisessig). F: 227°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig.

N-[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-phthalamidsäure  $C_{24}H_{21}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von N-[2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-phthalimid (Syst. No. 3211) mit alkoh. Kali (F., B. 17, 2673). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Alkohol). Schmilzt unter Wasserabspaltung bei 195°. Unlöslich in Wasser.

5-Carbäthoxyamino-6 oder 3-benzoyl-pseudocumol<sup>1)</sup>, [2.4.5-Trimethyl-6 oder 3-benzoyl-phenyl]-urethan  $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H(CH_3)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer äther. Lösung des 6 oder 5-Amino-2.3.5- oder 2.3.6-trimethyl-benzophenons (s. o.) mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (F., B. 17, 2675). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 105°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

5. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzhydryl-acetons*  $C_{17}H_{19}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ .

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetone  $C_{21}H_{25}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von alkoholischer Kalilauge auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-methylester (Syst. No. 1916) oder auf *ms*-Methyl-*ms*-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylacetone (S. 176) (Fossz, C. r. 146, 1279; A. ch. [8] 18, 426, 559, 562). — F: 144–145°.

Semicarbazon  $C_{22}H_{25}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot C(:N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_3$ . Sintert in der Capillare bei 200°, schmilzt bei 215–226° unter Zersetzung (Fossz, C. r. 146, 1279; A. ch. [8] 18, 563).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Pseudocumol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 400.



**6. Aminoderivat des  $\alpha$ -Butyryl-dibenzyls**  $C_{18}H_{20}O = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

**$\alpha'$ -Anilino- $\alpha$ -butyryl-dibenzyl**  $C_{24}H_{22}ON = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$  und desmoptrope(?) Formen.

**$\alpha$ -Form.** B. Aus Propylbenzylketon (Bd. VII, S. 328) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) bei mehrtägigem Erwärmen auf  $55^\circ$  (FRANCIS, LUDLAM, Soc. 81, 960). — Nadeln. F:  $136^\circ$ .

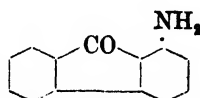
**$\beta$ -Form.** B. Aus der  $\alpha$ -Form in Benzol bei Einw. einer Spur Piperidin (F., L.). — F:  $142$ — $143^\circ$ . Der Schmelzpunkt sinkt beim Stehen der Lösung in Benzol.

**$\gamma$ -Form(?).** B. Aus der  $\alpha$ -Form in Benzol und Natriumäthylat (F., L.). — F:  $143^\circ$ .

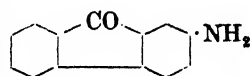
## i) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_n H_{2n-18} O$ .

### 1. Aminoderivate des Fluorenons $C_{13}H_8O$ (Bd. VII, S. 465).

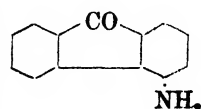
**1-Amino-fluorenon**  $C_{13}H_8ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5 g Fluorenon-carbonsäure-(1)-amid (Bd. X, S. 774) durch Erwärmen mit Kaliumhypobromitlösung (7,5 g Kali, 100 ccm Wasser, 3,5 g Brom) (GOLDSCHMIEDT, M. 28, 893). — Dunkelcitronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $110^\circ$ . Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln, ziemlich in siedendem Wasser. Wird durch Diazotierung und Verkochen der Lösung in 1-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) verwandelt. —  $C_{13}H_8ON + HCl$ . Heller gefärbt als die freie Base. Wird durch Wasser und durch Alkohol hydrolytisch gespalten. —  $2C_{13}H_8ON + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelgelbe Nadeln.



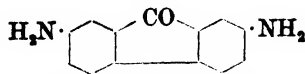
**2-Amino-fluorenon**  $C_{13}H_8ON$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Suspensieren von 10 g 2-Nitro-fluorenon (Bd. VII, S. 469) in 600 ccm absol. Alkohol, Zufügen von 70 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak und  $1\frac{1}{4}$ -stdg. Einleiten von Schwefelwasserstoff in die schwach siedende Flüssigkeit; man engt die tiefrote Flüssigkeit stark ein und fällt mit Wasser (DIELS, B. 34, 1764). — Tief violettrote Prismen (aus Alkohol). Sintert bei  $156^\circ$ . Schmilzt bei  $163^\circ$  (korr.) zu einer tiefroten Flüssigkeit. Fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther, ziemlich leicht in heißem Alkohol, Eisessig und Äther. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen in 2-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 188) überführen. Durch Schmelzen mit Kali entsteht 4-Amino-diphenyl-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907). Die salzsaurer Lösung färbt den Fichtenspahn intensiv feuerrot. —  $C_{13}H_8ON + HCl$ . Hellgelbe Prismen. Wird von Wasser zerlegt.



**4-Amino-fluorenon**  $C_{13}H_8ON$ , s. nebenstehende Formel. Bei 2-stdg. Stehen von 10 g Fluorenon-carbonsäure-(4)-amid (Bd. X, S. 775) mit Kaliumhypobromitlösung (15 g KOH, 200 g  $H_2O$ , 7,2 g Brom); man erwärmt die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade und krystallisiert das ausgeschiedene Aminofluorenon aus Äther um (GRAEBE, SCHESTAKOW, A. 284, 311). — Intensiv rotgelbe Nadeln. F:  $138^\circ$  (korr.). Destilliert fast unzersetzt. Sehr reichlich löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der erhaltenen Diazoniumsalzlösung in 4-Oxy-fluorenon (Bd. VIII, S. 189) überführen. Beim Schmelzen mit Kali entsteht das Phenanthridon (Syst. No. 3117). —  $C_{13}H_8ON + HCl$ . Hellgelb. Wird durch Wasser zersetzt.



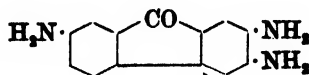
**2,7-Diamino-fluorenon**  $C_{13}H_{10}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2,7-Dinitro-fluorenon (Bd. VII, S. 470) mit Zinn + Salzsäure (SCHULTZ, A. 203, 105). — Braune Nadeln. Schmilzt gegen  $286^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther, Benzol und Chloroform, leichter in der Wärme; leicht löslich in Alkohol und Essigester; diese Lösungen zeigen die Farbe von Kaliumpermanganatlösung.



**Oxim**  $C_{13}H_{11}ON_2 = (H_2N)_2C_{13}H_8 : N \cdot OH$ . B. Beim Kochen der salzsaurer Lösung von 2,7-Diamino-fluorenon mit salzsaurer Hydroxylamin und Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 52596; Frdl. 2, 453). — Orangefarbenes bis gelbbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser; löslich in Alkohol mit bräunlichgelber, in Äther mit gelber Farbe; leicht löslich in Essigsäure und verd. Mineralsäuren; die sehr verdünnten Lösungen werden durch Spuren Eisenchlorid oder Kaliumdichromat grün, dann tiefblau gefärbt und schließlich

blauschwarz gefällt (B. A. S. F., D. R. P. 52596). Verwendung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 52596, 57394; *Frdl.* 2, 453; 3, 724.

**2.3.7-Triamino-fluoren**  $C_{13}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Fällung der konzentrierten wäßrigen Lösung von 2 g salzsaurem 2.3.7-Triamino-9-oxy-fluoren (Bd. XIII, S. 722) mit einer Lösung von 5 g Natriumdicarbonat in 60 ccm Wasser und Oxydation der erhaltenen Niederschläge an der Luft (SCHMIDT, BAUER, B. 38, 3763). — Grünbraune Masse. F:  $198^\circ$  (Zers.). Sehr zersetzlich. — Hydrochlorid. Schwarze Blätter. Löslich in Wasser.

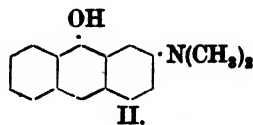
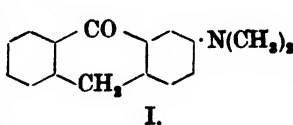


## 2. Aminoderivate des Anthrons $C_{14}H_{10}O$ (Bd. VII, S. 473).

**2-Dimethylamino-anthron-(9)**

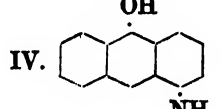
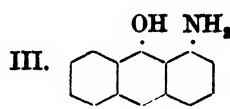
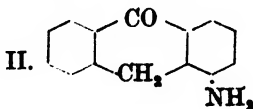
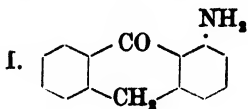
bezw. **2-Dimethylamino-anthranol-(9)**

$C_{16}H_{15}ON$ , Formel I bezw. II. B. Aus 4-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) durch 1-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf  $50^\circ$



(LIMPRIOT, SEYLER, A. 307, 313). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Äther). Schmelzpunkt zwischen  $80^\circ$  und  $85^\circ$ <sup>1)</sup>. Geht beim Liegen an der Luft in das entsprechende Dimethylaminooxanthranol, dann in das 2-Dimethylamino-anthrachinon (Syst. No. 1874) über. Die Lösung in Alkalien ist gelb. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt mit wenig konz. Salpetersäure Violettfärbung.

**1 oder 4-Amino-anthron-(9)** bezw. **1 oder 4-Amino-anthranol-(9)**  $C_{14}H_{11}ON$ , Formel I oder II bezw. Formel III oder IV. B. Aus 1-Amino-anthrachinon (S. 177) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure bei  $20-30^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P.



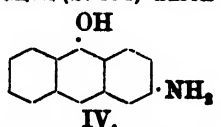
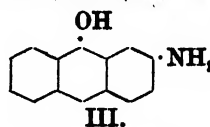
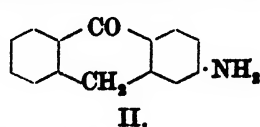
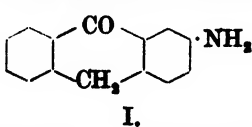
201542; C. 1908 II, 1218). — Die Lösung in Eisessig ist hellgelb, die in konz. Schwefelsäure gelblich. — Das Sulfat bildet schwach gelbliche Krystalle, die durch Wasser hydrolysiert werden.

**1 oder 4-Methylamino-anthron-(9)** bezw. **1 oder 4-Methylamino-anthranol-(9)**  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$  bezw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methylamino-anthrachinon (S. 179) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; C. 1908 II, 1218). Die Lösung in Eisessig und in Pyridin ist braunrot, die in konz. Schwefelsäure schmutzigbraun.

**2.4- oder 1.3-Dibrom-1 oder 4-amino-anthron-(9)** bezw. **2.4- oder 1.3-Dibrom-1 oder 4-amino-anthranol-(9)**  $C_{14}H_9ONBr_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_2 \end{smallmatrix} C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$  bezw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \end{smallmatrix} C_6H_3Br_2 \cdot NH_2$ . B. Aus 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) durch Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; C. 1908 II, 1218). — Die Lösung in Eisessig und in Pyridin ist braungelb, die in Schwefelsäure schmutzigbraun.

**2 oder 3-Amino-anthron-(9)** bezw. **2 oder 3-Amino-anthranol-(9)**  $C_{14}H_{11}ON$ , Formel I oder II bezw. Formel III oder IV. B. Aus 2-Amino-anthrachinon (S. 191) durch



Reduktion mit Aluminium und konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 201542; C. 1908 II, 1218). — Löst sich in Eisessig schwach braungelb, in Pyridin braungelb, in konz. Schwefelsäure gelbbraun.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde von WEITZ, A. 418 [1918], 80, für die reine Verbindung der Schmelzpunkt  $119^\circ$  gefunden.

3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{15}H_{12}O$ .

1. *Aminoderivate des Benzalacetophenons*  $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 478).

$\omega$ -[3-Amino-benzal]-acetophenon, 3-Amino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Das Zinndoppelsalz entsteht durch Eintragen von 20 g  $\omega$ -[3-Nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 482) in eine heiße Lösung von 50 g Zinnchlorür in 60 g rauchender Salzsäure und 20 g Eisessig; man erhält aus dem Zinndoppelsalz die freie Base durch Erhitzen mit Ammoniak in Aceton (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1761). — Hellgelblich grünlche Blättchen (aus Alkohol oder Benzol). F: 159°. Schwer löslich in Wasser, Äther, Benzol und Ligroin, besser in Alkohol, leicht in Aceton. Farblos löslich in verd. Salzsäure. —  $C_{15}H_{13}ON + HCl$ . Weiße Nadeln. Wird durch heißes Wasser hydrolysiert.

$\omega$ -[3-Acetamino-benzal]-acetophenon, 3-Acetamino-chalkon<sup>2)</sup>  $C_{17}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Versetzen des salzsauren  $\omega$ -[3-Amino-benzal]-acetophenons mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und einer geringen Menge Eisessig (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1761). — Etwas gelbliche, prismatische Nadeln (aus Eisessig). F: 104°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig.

$\omega$ -[4-Amino-benzal]-acetophenon, 4-Amino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Das Zinndoppelsalz entsteht durch Eintragen von  $\omega$ -[4-Nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 482) in eine heiße Lösung von Zinnchlorür in rauchender Salzsäure und Eisessig; man erhält aus dem Zinndoppelsalz die freie Base durch Erhitzen mit Ammoniak und Aceton (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1761). — Goldfarbige Blättchen (aus Alkohol). F: 151°. Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton. Löslich in Eisessig mit roter Farbe. — Gibt mit 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Natronlauge ein Oxim (s. u.), mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin bei Gegenwart von Soda ein Oxamino-oxim  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 1939). — Das Hydrochlorid färbt in neutraler Lösung Wolle orange gelb, tannierte Baumwolle schmutzig braunorange und Holzfaser nach einiger Zeit intensiv braunrot. —  $C_{15}H_{13}ON + HCl$ . Existiert in 2 Formen. Beim Lösen des  $\omega$ -[4-Amino-benzal]-acetophenons in der gerade erforderlichen Menge verd. Salzsäure erhält man eine tiefrote Lösung, aus dieser scheidet sich auf Zusatz von konz. Salzsäure ein hell fleischfarbenes Salz, auf Zusatz von etwas Wasser bei bestimmter Konzentration ein rotes Salz aus. Das hell fleischrote Salz löst sich in siedender Salzsäure mit roter Farbe; diese Färbung verschwindet beim Erkalten; das Salz krystallisiert mit der ursprünglichen Farbe aus. Das helle Salz färbt sich beim Liegen im geschlossenen Gefäß dunkler. Die Farbe des roten Salzes ändert sich nicht beim Umkrystallisieren aus Wasser.

**Oxim**  $C_{15}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von  $\omega$ -[4-Amino-benzal]-acetophenon in Alkohol mit einer wäßrigen, mit Natronlauge versetzten Lösung von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1762). — Weiße Krystalle. F: 139°. Schwer löslich in Wasser, leicht in organischen Lösungsmitteln, schwer in verd. Salzsäure.

$\omega$ -[4-Dimethylamino-benzal]-acetophenon, 4-Dimethylamino-chalkon  $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Dimethylaminobenzaldehyd (S. 31) mit 1 Mol.-Gew. Acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von wenig Natronlauge (SACHS, LEWIN, B. 35, 3576). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 114° (S., L.). Gibt mit sehr wenig rauchender Salzsäure ein blaugraues unbeständiges Produkt, das sich in siedender konzentrierter Salzsäure mit bläulicher Farbe löst und beim Erkalten wieder ausscheidet (RUPE, PORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1762). Löst sich in heißer, mäßig verdünnter Salzsäure mit tiefroter Farbe; beim Abkühlen der Lösung scheidet sich ein weißes Hydrochlorid (s. u.) ab (R., P.-K.)<sup>3)</sup>. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist nach SACHS, LEVIN gelb, nach RUPE, PORAI-KOSCHITZ farblos mit violetter Fluoreszenz<sup>4)</sup>; die heiße Lösung in mäßig konz. Schwefelsäure ist rot; beim Verdünnen der Lösung in konz. Schwefelsäure mit wenig Wasser fällt ein farbloses Sulfat aus, mit viel Wasser die freie Base (R., P.-K.). Färbt Wolle und Seide in essigsaurer oder mineralsaurer Lösung orange gelb (S., L.). —  $C_{17}H_{17}ON + HCl$ . Weiße Nadeln (aus mäßig verdünnter Salzsäure). Löst sich in verd. Salzsäure mit

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

<sup>2)</sup> Über die Existenz zweier Formen des 3-Acetamino-chalkons vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] DILTHEY, RADMACHER, B. 58, 361.

<sup>3)</sup> Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] PFEIFFER, A. 441, 250.

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] KAUFFMANN, BURCKHARDT, B. 46, 3811.

tieferer Farbe; wird durch Wasser schon in der Kälte völlig zersetzt (R., P.-K.). — Pikrat. F: 150° (S., L.).

$\omega$ -[4-Acetamino-benzal]-acetophenon, 4-Acetamino-chalkon  $C_{17}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Hellgrüne Blättchen. F: 179° (RUPE, FORAI-KOSCHITZ, C. 1906 II, 1762).

$\omega$ -[3-Nitro-4-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-4-dimethylamino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus äquimolekularen Mengen von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 39) und Acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali auf dem Wasserbade (SACHS, LEWIN, B. 35, 3577). — F: 130—131°. Färbt in essigsaurer Lösung Wolle dunkelgelb.

3-Nitro- $\omega$ -[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 3'-Nitro-4-dimethylamino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Sättigen einer alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288) mit Chlorwasserstoff und Zerlegen des sich innerhalb 24 Stunden abscheidenden Hydrochlorids mit Wasser (RUPE, WASSERZUG, B. 34, 3529). — Feuerrote Nadeln (aus Eisessig.) F: 165°. Schwer löslich in Wasser und Äther, leichter in Eisessig und Benzol. Färbt Wolle und Seide goldgelb.

2-Amino- $\omega$ -benzal-acetophenon, 2'-Amino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 2-Nitro- $\omega$ -benzal-acetophenon (Bd. VII, S. 483) mit Zinnchlorür + Salzsäure (ENGLER, DORANT, B. 28, 2500). — Gelbe Prismen. F: 147°. Bildet mit Säuren tiefrote Salze. Beim Einleiten von Luft in die alkoh. Lösung des Hydrochlorids entsteht Indigo. — Das Acetylderivat schmilzt bei 165°.

4-Amino- $\omega$ -benzal-acetophenon, 4'-Amino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Erhitzen von 4-Benzal-amino- $\omega$ -benzal-acetophenon (s. u.) mit viel heißer, verdünnter Salzsäure (SCHOLTZ, HUBER, B. 37, 392). —  $C_{15}H_{13}ON + HCl$ . Farblose Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden.

4-Dimethylamino- $\omega$ -benzal-acetophenon, 4'-Dimethylamino-chalkon  $C_{17}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von Zimtsäureanilid (Bd. XII, S. 279) und Dimethylanilin mit  $POCl_3$  auf 80—100° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (FECHT, B. 40, 3902). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°. Löst sich in Essigsäure und wäbr. Mineralsäuren gelb, in alkoh. Salzsäure rot.

4-Benzal-amino- $\omega$ -benzal-acetophenon, 4'-Benzal-amino-chalkon  $C_{23}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Amino-acetophenon (S. 46) und Benzaldehyd in Alkohol bei Zusatz von alkoh. Kalilauge (SCHOLTZ, HUBER, B. 37, 391). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin), rote Nadeln (aus Eisessig). F (beider Formen): 143—144°. Löslich in heißem Pyridin und Eisessig, sonst schwer löslich. Färbt sich mit konz. Schwefelsäure feurig rot.

4-[3-Nitro-benzal-amino]- $\omega$ -[3-nitro-benzal]-acetophenon, 3-Nitro-4'-[3-nitro-benzal-amino]-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{23}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)$ . B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd und 4-Amino-acetophenon bei Gegenwart von alkoh. Kali (SCH., H., B. 37, 394). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 195°. Unlöslich in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure intensive gelbe Färbung.

4-[4-Nitro-benzal-amino]- $\omega$ -[4-nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro-4'-[4-nitro-benzal-amino]-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{23}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 4-Amino-acetophenon in alkoholisch-alkalischer Lösung (SCH., H., B. 37, 394). — Ziegelrote Nadeln (aus Pyridin). F: 191—193°.

$\omega$ -[ $\alpha$ -(3-Oxy-anilino)-benzal]-acetophenon,  $\beta$ -[3-Oxy-anilino]-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[3-Oxy-phenylimino]- $\beta$ -phenyl-propiophenon (Dibenzoylmethan-mono-[3-oxy-anil])  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot OH$ , Bd. XIII, S. 415.

$\omega$ -Amino- $\omega$ -benzal-acetophenon,  $\alpha$ -Amino-chalkon<sup>1)</sup> oder  $\omega$ -[ $\alpha$ -Amino-benzal]-acetophenon,  $\beta$ -Amino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NH_2) : CH \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl-propiophenon ( $\alpha$  oder  $\gamma$ -Oxo- $\beta$  oder  $\alpha$ -imino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-propan)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(NH) \cdot C_6H_5$ , Bd. VII, S. 773<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

<sup>2)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] formulieren DUFRASSE, MOUREU, Bl. [4] 41 [1927], 858, 861 diese Verbindung  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NH_2) : CH \cdot C_6H_5$ .

$\omega$ -Anilino- $\omega$ -benzal-acetophenon,  $\alpha$ -Anilino-chalkon oder  $\omega$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzal]-acetophenon,  $\beta$ -Anilino-chalkon  $C_{21}H_{17}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha$  oder  $\beta$ -Phenylimino- $\beta$ -phenyl-propio-phenon  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 211.

$\omega$ -Amino- $\omega$ -[4-nitro-benzal]-acetophenon, 4-Nitro- $\alpha$ -amino-chalkon<sup>1)</sup> oder  $\omega$ -[4-Nitro- $\alpha$ -amino-benzal]-acetophenon, 4-Nitro- $\beta$ -amino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{12}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NH_2) : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  ist desmotrop mit  $\alpha$  oder  $\beta$ -Imino- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propiophenon ( $\alpha$ -Oxo- $\beta$ -imino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -[4-nitro-phenyl]-propan oder  $\gamma$ -Oxo- $\alpha$ -imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-propan)  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$  oder  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ , Bd. VII, S. 773.

$\omega$ -[2,4-Bis-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 2,4-Bis-dimethylamino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_3[N(CH_3)_2]_2$ . B. Aus 2,4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) und Acetophenon in siedendem Methylalkohol in Gegenwart von Natronlauge (SACHS, APPENZELLER, B. 41, 101). — Rotgelbes Öl. — Pikrat  $C_{19}H_{22}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ , Orangefarbene Nadeln. Sintert bei 158°, schmilzt bei 163°. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen, leicht in Alkohol; sehr wenig löslich in Benzol, unlöslich in Äther und Ligroin.

3-Amino- $\omega$ -[3-amino-benzal]-acetophenon, 3,3'-Diamino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro- $\omega$ -[3-nitro-benzal]-acetophenon (Bd. VII, S. 483) mit Zinnchlorür und Salzsäure (RUPE, WASSERZUG, B. 34, 3528). — Gelbliches Pulver, das sich an der Luft rasch bräunt. —  $C_{15}H_{14}ON_2 + 2HCl$ . Prismatische Krystalle.

Diacetylderivat  $C_{19}H_{18}O_3N_2 = C_{15}H_{12}ON_2(CO \cdot (CH_3)_2)$ . B. Beim Kochen von salzsaurem 3-Amino- $\omega$ -[3-amino-benzal]-acetophenon mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid (RUPE, WASSERZUG, B. 34, 3528). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 150°.

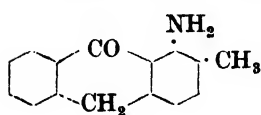
3-Amino- $\omega$ -[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon, 3'-Amino-4-dimethylamino-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{18}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro- $\omega$ -[4-dimethylamino-benzal]-acetophenon (S. 116) mit Zinnchlorür und Salzsäure unter Zusatz von etwas Alkohol (R., W., B. 34, 3530). —  $C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl$ . Krystallinisches Pulver. Färbt sich an der Luft rasch braun. —  $C_{17}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Braunrote Oktaeder (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

2. *Aminoderivat des ms-Methylen-desoxybenzoins*  $C_{15}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH_2$ .

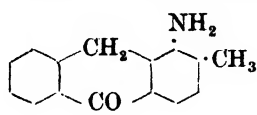
ms-[ $\alpha$ -Naphthylamino-methylen]-desoxybenzoin  $C_{25}H_{18}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7$  ist desmotrop mit ms-[ $\alpha$ -Naphthylimino-methyl]-desoxybenzoin  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) : CH : N \cdot C_{10}H_7$ , Bd. XII, S. 1229.

3. *Aminoderivat des 2- oder des 3-Methyl-anthrone-(9)*  $C_{15}H_{12}O = CH_3 \cdot C_{14}H_9O$  (Bd. VII, S. 484).

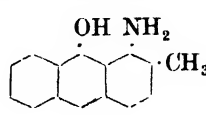
1 oder 4-Amino-2 oder 3-methyl-anthron-(9) bzw. 1 oder 4-Amino-2 oder 3-methyl-anthranol-(9)  $C_{15}H_{13}ON$ , Formel I oder II bzw. Formel III oder IV. B. Bei 1—2stdg. Erhitzen von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (S. 221) mit Jodwasserstoffsäure



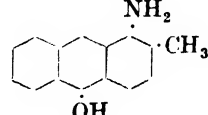
I.



II.



III.



IV.

(D: 1,96) und rotem Phosphor; man verdünnt mit Wasser und kocht das Ungelöste mit sehr verdünnter Salzsäure aus (RÖMER, LINK, B. 16, 703). — Krystallisiert aus Alkohol je nach der Geschwindigkeit der Ausscheidung in fast weiß erscheinenden oder gelben bis braunen

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

Nadeln. F: 183°. Sublimiert unter Zersetzung in roten Nadeln. Fast unlöslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe; die Lösungen fluorescieren schwach. Die alkoh. Lösung wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die beim Erwärmen purpurrot wird. Löslich in Kalilauge; die Lösung fluoresciert und scheidet an der Luft 1-Amino-2-methyl-anthra-chinon aus. — Liefert ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 170°, das sich in Alkohol mit blauer Fluorescenz löst. —  $C_{17}H_{15}ON + HCl + H_2O$ . Hellgelbe, fast weiße Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

#### 4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O$ .

1. *Aminoderivat des  $\omega$ -[ $\alpha$ -Methyl-benzal]-acetophenons*  $C_{16}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 485).

$\omega$ -Amino- $\omega$ -[ $\alpha$ -aminomethyl-benzal]-acetophenon,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -aminomethyl-chalkon<sup>1)</sup>, Anhydrobisphenacylamin  $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3 \cdot NH_2):C(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Imino- $\gamma$ -amino- $\beta$ -phenyl-butyrophenon  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3 \cdot NH_2) \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , S. 175.

2. *Aminoderivate des  $\omega$ -[4-Methyl-benzal]-acetophenons*  $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 490).

4-Amino- $\omega$ -[4-methyl-benzal]-acetophenon, 4'-Amino-4-methyl-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{14}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Zerlegen von 4-[4-Methyl-benzalaminio]- $\omega$ -[4-methyl-benzal]-acetophenon (s. u.) mit heißer Salzsäure (SCHOLTZ, HUBER, B. 37, 393). —  $C_{16}H_{15}ON + HCl$ .

4-[4-Methyl-benzalaminio]- $\omega$ -[4-methyl-benzal]-acetophenon, 4'-[4-Methyl-benzalaminio]-4-methyl-chalkon  $C_{16}H_{14}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von p-Toluyaldehyd (Bd. VII, S. 297) auf 4-Amino-acetophenon in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kali (SCH., H., B. 37, 393). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). F: 188°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

3. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -benzal-acetons*  $C_{16}H_{14}O = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 491).

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ (P)-[4-dimethylamino-benzal]-acetone  $C_{18}H_{20}ON = CH_3 \cdot CO \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (?). B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzol-Lösung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Phenylacetone (Bd. VII, S. 303) (MAYERHOFER M. 28, 597). — Gelbe Krystalle (aus absol. Alkohol oder absol. Methylalkohol). F: 70—71°. Löslich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit kaffeebrauner Farbe.

Oxim  $C_{18}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ (?). B. Beim Kochen der Lösung des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ (?)-[4-dimethylamino-benzal]-acetone (s. o.) in absol. Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat (M., M. 28, 601). — Weiße, lichtempfindliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181—182°. Unlöslich in Sodalösung und Kalilauge.

5. *Aminoderivat des  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha'$ -benzal-acetons*  $C_{17}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 492).

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]- $\alpha'$ -benzal-acetone (Dibenzalacetone-Anilin)  $C_{23}H_{20}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Neben N.  $\alpha \cdot \alpha'$ -Triphenyl-piperidon (Syst. No. 3187) aus Benzaldehyd, Aceton und Anilin in Alkohol (PETRENKO-KRITSCHENKO, B. 42, 3694). Aus äquimolekularen Mengen von Anilin und Dibenzalacetone (Bd. VII, S. 500) bei mehrtägigem Stehen in der Kälte (BERTINI, G. 29 II, 24). Aus Dibenzalacetone und Anilin bei viertägigem Erhitzen in alkoh. Lösung (FROMM, MC KEE, B. 41, 3656). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 141° (F., MC KEE). Fast unlöslich in kaltem Benzol (B.), unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol (P.-Kr.). — Zerfällt beim Trocknen bei erhöhter Temperatur allmählich in Dibenzalacetone und Anilin (F., MC KEE). Dieselbe Spaltung erfolgt in Benzol-Lösung durch Chlorwasserstoff (P.-Kr.). Durch Erwärmen mit verd. Salzsäure erfolgt Abspaltung von Benzaldehyd (B.).

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.



**6. Aminoderivat des  $\omega$ -Cuminal-acetophenons**  $C_{18}H_{18}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

**4-Cuminalamino- $\omega$ -cuminal-acetophenon, 4'-Cuminalamino-4-isopropyl-chalkon**  $C_{28}H_{28}ON = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Cuminaldehyd (Bd. VII, S. 318) und 1 Mol.-Gew. 4-Amino-acetophenon in Gegenwart von alkoh. Kali (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 394). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 128°. Konz. Schwefelsäure färbt blutrot.

### k) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O$ .

**1. Aminoderivat des 2-Phenyl-inden-(1)-ons-(3)<sup>2)</sup>**  $C_{15}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_9H_5O$  (Bd. VII, S. 498).

**1-p-Toluidino-2-phenyl-inden-(1)-on-(3)<sup>3)</sup>**  $C_{22}H_{17}ON =$   
 $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \end{array} \cdot C \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 1-p-Tolylimino-2-phenyl-indanon-(3), Bd. XII, S. 914.

**2. Aminoderivat des 2-Benzal-indanons-(1)**  $C_{16}H_{12}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_9H_6O$  (Bd. VII, S. 499).

**2-[4-Dimethylamino-benzal]-indanon-(1), 2-[4-Dimethylamino-benzal]-hydrindon-(1)**  $C_{18}H_{17}ON = C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{array} \cdot C:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus Indanon-(1) (Bd. VII, S. 360) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol bei Gegenwart von konz. Natronlauge (FEUERSTEIN, *B.* 34, 415). — Goldglänzende Blättchen. *F.*: 165–166°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leicht in verd. Mineralsäuren.

### 3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O$ .

**1. Aminoderivat des Cinnamalacetophenons**  $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 499).

**4-Cinnamalamino- $\omega$ -cinnamal-acetophenon**  $C_{26}H_{21}ON = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew. Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und 1 Mol.-Gew. 4-Amino-acetophenon in Gegenwart von alkoh. Kali (SCHOLTZ, HUBER, *B.* 37, 393). — Gelbe Nadeln (aus Pyridin). *F.*: 191°. Schwer löslich in Alkohol. Konz. Schwefelsäure färbt violettrot.

**2. Aminoderivate des Dibenzalacetons**  $C_{17}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 500).

**[4-Nitro-benzal]-[4-dimethylamino-benzal]-aceton, 4'-Nitro-4-dimethylamino-dibenzalaceton**  $C_{19}H_{18}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzalaceton (S. 72) und 4-Nitro-benzaldehyd in kaltem Alkohol mit verd. Natronlauge (RUPE, SIEBEL, *C.* 1906 II, 1325). — Rote Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 215°. Löslich in Benzol, schwer in den meisten Lösungsmitteln; schwer löslich in verd. Säuren. — Gibt in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-4'-dimethylamino-dibenzalaceton (s. u.). —  $C_{19}H_{18}O_3N_2 + HCl$ .

**[4-Amino-benzal]-[4-dimethylamino-benzal]-aceton, 4-Amino-4'-dimethylamino-dibenzalaceton**  $C_{19}H_{20}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus 4'-Nitro-4-dimethylamino-dibenzalaceton mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in siedendem Alkohol (RUPE, SIEBEL, *C.* 1906 II, 1325). — Intensiv rote Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 228°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, leicht in Alkohol und Aceton. Löslich in verd. Salzsäure mit braunroter Farbe. Hat nur schwach basische Eigenschaften.

**Bis-[4-dimethylamino-benzal]-aceton, 4,4'-Bis-dimethylamino-dibenzalaceton**  $C_{21}H_{24}ON_2 = CO[CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzalaceton und

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Inden“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.

4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) bei Gegenwart von Alkohol und Alkali auf dem Wasserbade (SACHS, LEWIN, *B.* 35, 3576). — Gelbe bis orangefarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe, in verd. Mineralsäuren farblos (SA., L.). — Reagiert in Benzollösung mit Oxalylchlorid sowie mit Phosgen unter Bildung eines violetten (chinoiden) Ketochlorids  $C_{11}H_{14}N_2Cl_2$  (STAUDINGER, *B.* 42, 3984). Färbt in essigsaurer Lösung Wolle orangerot (SA., L.). — Pikrat. F: 163—165° (SA., L.).

#### 4. Aminoderivat des Bis-[2-äthyl-benzal]-acetons $C_{31}H_{25}O = CO[CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_5]_2$ .

Bis-[2-( $\beta$ -methylamino-äthyl)-benzal]-aceton, 2,2'-Bis-[ $\beta$ -methylamino-äthyl]-dibenzalaceton  $C_{33}H_{29}ON_2 = CO[CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3]_2$ . Zur Formulierung vgl. LIEBERMANN, GLAWE, *B.* 37, 2739. *B.* Aus 3,4-Dihydro-isochinolin-ohlormethylat (Syst. No. 3070) in wäbr. Lösung auf Zusatz von Aceton und Natronlauge (PYMAN, *Soc.* 95, 1750). — Farblose Nadeln (aus Äther). F: 105—106° (korr.). Unlöslich in Wasser; leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther (P.). —  $C_{33}H_{29}ON_2 + 2HI$ . Nadeln. Zersetzt sich unter Orangefärbung bei ca. 180° (korr.); sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol (P.).

### 1) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$ .

#### 1. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_{17}H_{13}O$ .

1. *Aminoderivate des Phenyl- $\alpha$ -naphthyl-ketons*  $C_{17}H_{13}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 510).

[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-keton  $C_{17}H_{13}ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 2- $\alpha$ -Naphthoyl-benzoesäure-amid (Bd. X, S. 783) durch Einw. von Natriumhypochlorit oder Natriumhypobromit (GRAEBE, *B.* 29, 827; *A.* 340, 254). Man erwärmt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1901) in Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentachlorid, gibt zu der erkalteten Lösung Naphthalin und Aluminiumchlorid, zersetzt mit Eiswasser und verseift das Reaktionsprodukt mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4277). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 140,5° (GR., *B.* 29, 827). — Löst sich durch Behandeln in alkoh. Lösung mit Salzsäure und Natriumnitritlösung und nachfolgendes Erwärmen auf dem Wasserbade in Chrysoketon (Bd. VII, S. 519) überführen (GR., *B.* 29, 827).

[4-Dimethylamino-phenyl]- $\alpha$ -naphthyl-keton  $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthanilid (Bd. XII, S. 280) mit Dimethylanilin und  $POCl_3$  im Wasserbade und Zersetzung des Kondensationsproduktes mit verd. Säuren (Höchster Farbw., D. R. P. 42853; *Frdl.* 1, 598). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-methylamino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{20}H_{20}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid [dargestellt aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-chlorid (Syst. No. 1905) und Methylanilin oder aus Methyl-phenyl-carbamidsäure-chlorid (Bd. XII, S. 417) und Dimethylanilin in Gegenwart von  $ZnCl_2$ ; vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 23] mit Phosphoroxychlorid und Methyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) im Wasserbade und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (NOELTING, D. R. P. 84655; *Frdl.* 4, 223; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 220; *C.* 1903 I, 87; *N.*, *B.* 37, 1902, 1904). — Grünliche Krystalle. F: 211—212° (N.). Gibt mit Methyl- $\alpha$ -naphthylamin und  $POCl_3$  das Farbsalz des [4-Dimethylamino-phenyl]-bis-[4-methylamino-naphthyl-(1)]-carbinols (Bd. XIII, S. 777) (N., *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 234; *C.* 1903 I, 87; *B.* 37, 1902).



[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{21}H_{21}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit Phosphoroxychlorid und Äthyl- $\alpha$ -naphthylamin im Wasserbade und Spaltung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (NOELTING, D. R. P. 84655; *Frdl.* 4, 223; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 220; *C.* 1903 I, 87; *B.* 37, 1902, 1904). — Grünliche, prismatische Krystalle (aus Alkohol oder Benzol). F: 162°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther, fast unlöslich in Ligroin. — Liefert mit Äthyl- $\alpha$ -naphthylamin und Phosphoroxychlorid das Farbsalz des [4-Dimethylamino-phenyl]-bis-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-carbinols (Bd. XIII, S. 777).

Imid  $C_{21}H_{23}N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man kondensiert 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid (hergestellt nach Höchster Farbw., D. R. P. 44077; *Frdl.* 2, 23) mit Äthyl- $\alpha$ -naphthylamin und  $POCl_3$  zu der Verbindung  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C[:N(CH_3)(C_6H_5)Cl] \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_2H_5$  und behandelt diese in alkoh. Lösung mit Ammoniakgas (NOELTING, B. 37, 1905). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 199—200°; ziemlich löslich in heißem Alkohol und Benzol; leicht löslich in Salzsäure und Essigsäure mit gelber Farbe (N.). — Wird durch Alkalien sehr leicht, durch Säuren ziemlich schwer gespalten (N.). Färbt orange (N.). —  $C_{21}H_{23}N_3 + HCl$ . Rote prismatische Krystalle. Ziemlich löslich in Wasser (N.).

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-methylamino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{22}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (NOELTING, D. R. P. 84655; *Frdl.* 4, 223; B. 37, 1903, 1904). Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 149°.

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{22}H_{26}ON_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (N., D. R. P. 84655; *Frdl.* 4, 223; B. 37, 1903, 1904). — Grüne oder gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 133,5°.

[4-Amino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch 6-stdg. Erhitzen des Farbsalzes des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-carbinols (Viktoriablau B) (Bd. XIII, S. 775) im geschlossenen Rohr mit konz. Salzsäure auf 230—250° (NATHANSOHN, MÜLLER, B. 22, 1894). — Nur als amorphe gelbe Flecken erhalten. F: 92°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich löslich in heißem Toluol und Cumol. — Pikrat  $C_{22}H_{18}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Brauner Niederschlag. —  $C_{22}H_{18}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelber, flockiger Niederschlag.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{22}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin und Phosphoroxychlorid im Wasserbade und Zersetzung der entstandenen Verbindung mit heißer alkoholischer Kalilauge oder mit konz. Schwefelsäure (NOELTING, D. R. P. 79390; *Frdl.* 4, 221; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 220; C. 1903 I, 87; B. 37, 1902, 1904). — Hellgelbe Nadeln. F: 201—202°. Löslich in Toluol, fast unlöslich in Alkohol. — Gibt mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid das Farbsalz des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-carbinols (Viktoriablau B) (Bd. XIII, S. 775).

Imid  $C_{25}H_{23}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung der aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit Phenyl- $\alpha$ -naphthylamin und  $POCl_3$  entstandenen Verbindung (NOELTING, B. 37, 1906). — Gelbe Prismen. F: 186°. In heißem Alkohol gelb löslich, in Benzol schwerer löslich und fast ohne Färbung. In Essigsäure mit grüngelber Farbe löslich. —  $C_{25}H_{23}N_3 + HCl$ . Rote Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-anilino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{27}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (NOELTING, B. 37, 1903, 1904). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 146—147°. Schwer löslich in Alkohol.

[4-Dimethylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{28}H_{24}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid mit p-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1225) und Phosphoroxychlorid im Wasserbade und Zersetzung der entstandenen Verbindung mit heißem alkoholischem Kali (NOELTING, D. R. P. 79390; *Frdl.* 4, 222; *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 221; C. 1903 I, 87; B. 37, 1902, 1904). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 221° (N., *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 224; B. 37, 1902). Löslich in Toluol, ziemlich schwer löslich in Alkohol und Äther, schwer in Salzsäure mit rotgelber Farbe; wird aus der salzsauren Lösung durch Wasser als gelber Niederschlag gefällt (N., D. R. P. 79390; *Frdl.* 4, 222). — Liefert mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid das Farbsalz des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-p-tolylamino-naphthyl]-carbinols (Bd. XIII, S. 775) (N., *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 72, 233; C. 1903 I, 87; B. 37, 1902, 1913).

Imid  $C_{26}H_{25}N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Einleiten von Ammoniak in die alkoh. Lösung der aus 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylanilid, p-Tolyl- $\alpha$ -naphthylamin und Phosphoroxychlorid erhältlichen Verbindung (NOELTING, B. 37, 1907). — Gelbe Prismen (aus Benzol). F: 164—165°.  $C_{26}H_{25}N_3 + HCl$ . — Rote Prismen. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

[4-Diäthylamino-phenyl]-[4-p-toluidino-naphthyl-(1)]-keton  $C_{28}H_{28}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der Bildung von [4-Dimethylamino-phenyl]-[4-äthylamino-naphthyl-(1)]-keton (S. 120) (NOELTING, B. 37, 1903, 1904). — Grünlich-gelbe Nadeln. F: 176—177°. Löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther.

2. *Aminoderivate des Phenyl- $\beta$ -naphthyl-ketons*  $C_{17}H_{13}O = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 511).

[4-Dimethylamino-phenyl]- $\beta$ -naphthyl-keton  $C_{19}H_{17}ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Kondensation von  $\beta$ -Naphthanilid (Bd. XII, S. 280) mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade und Zersetzung des Produktes mit verd. Säuren (Höchstler Farb., D. R. P. 42853; *Frdl.* 1, 598). — Gelbgrüne Nadeln (aus Alkohol). F: 127°.

[4-Diäthylamino-phenyl]- $\beta$ -naphthyl-keton  $C_{21}H_{21}ON = C_{10}H_7 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Kondensation von  $\beta$ -Naphthanilid (Bd. XII, S. 280) mit Diäthylanilin und Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade und Zersetzung des Produktes mit verd. Säure (H. F., D. R. P. 42853; *Frdl.* 1, 598). — Grünliches Krystallpulver. F: 74–75°.

2. *Aminoderivat des 1-Phenyl-3-benzal-cyclopenten-(5)-ons-(4)*  $C_{18}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C_6H_5O : CH \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 512).

1-Phenyl-3-[4-dimethylamino-benzal]-cyclopenten-(5)-on-(4)  $C_{30}H_{18}ON = HC \cdot CO \rangle C : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 1-Phenyl-cyclopenten-(1)-on-(3) (Bd. VII, S. 388) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von wenig Natronlauge (BORSCH, MENZ, B. 41, 202). — Zinnoberrote Prismen (aus Alkohol). F: 153–154°. Färbt, als Sulfat gelöst, Seide dunkelorange.

3. *Aminoderivat des 1.3-Dibenzal-cyclopentanons-(2)*  $C_{18}H_{16}O = (C_6H_5 \cdot CH : )_2 C_5H_4O$  (Bd. VII, S. 513).

1.3-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclopentanon-(2)  $C_{22}H_{20}ON_2 = H_2C \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \rangle CO$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Cyclopentanon (Bd. VII, S. 5) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (WALLACH, C. 1908 I, 639). — F: 292°.

4. *Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen*  $C_{20}H_{18}O$ .

1. *Aminoderivat des 1.3-Dibenzal-cyclohexanons-(2)*  $C_{26}H_{18}O = (C_6H_5 \cdot CH : )_2 C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 514).

1.3-Bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclohexanon-(2)  $C_{24}H_{22}ON_2 = H_2C \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \\ CH_2 \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \end{matrix} \rangle CO$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (WALLACH, C. 1908 I, 639). — F: 244°.

2. *Aminoderivat des 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclopentanons-(3)*  $C_{20}H_{18}O = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH : )_2 C_5H_5O$  (Bd. VII, S. 515).

1-Methyl-2.4-bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclopentanon-(3)  $C_{24}H_{22}ON_2 = H_2C \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \rangle CO$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 11) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (WALLACH, C. 1908 I, 639). — F: 230,5°.

5. *Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen*  $C_{21}H_{20}O$ .

1. *Aminoderivat des 1-Methyl-2.4-dibenzal-cyclohexanons-(3)*  $C_{21}H_{20}O = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH : )_2 C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 515).

1-Methyl-2.4-bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclohexanon-(3)  $C_{25}H_{26}ON_2 = H_2C \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \\ CH(CH_3) \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \end{matrix} \rangle CO$ . B. Aus rechtsdrehendem 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15) und 2 Mol.-Gew. 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (WALLACH, C. 1908 I, 639). — F: 109°.

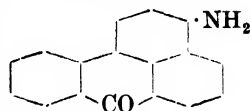
2. *Aminoderivat des 1-Methyl-3.5-dibenzal-cyclohexanons-(4)*  $C_{21}H_{20}O = (CH_3)(C_6H_5 \cdot CH : )_2 C_6H_5O$  (Bd. VII, S. 516).

1-Methyl-3.5-bis-[4-dimethylamino-benzal]-cyclohexanon-(4)  $C_{25}H_{26}ON_2 = CH_3 \cdot HC \langle \begin{matrix} CH_2 \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \\ CH_2 \cdot C[ : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 ] \end{matrix} \rangle CO$ . B. Aus 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Alkohol in Gegenwart von etwas Natronlauge (WALLACH, C. 1908 I, 639). — F: 212–214°.

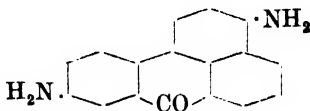
### m) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O$ .

#### 1. Aminoderivate des 1.9-Benzanthrons-(10) $C_{17}H_{10}O$ (Bd. VII, S. 518).

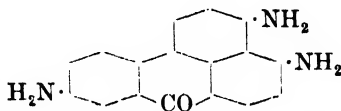
**Bz1-Amino-[1.9-benzanthron-(10)]<sup>1)</sup>**, Amino-peribenzanthron  $C_{17}H_{11}ON$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bz1-Nitro-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIII, S. 901) durch Reduktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 198507; *C.* 1908 I, 2071). — Beim Erhitzen mit Kupfersalzen oder verschiedenen anderen Metallsalzen oder Metalloxyden entsteht ein Küpenfarbstoff, der auf Baumwolle gelbe Färbungen erzeugt (B. A. S. F., D. R. P. 198507, 204905, 210565; *C.* 1908 I, 2071; 1909 I, 482; II, 243). Gibt mit 1-Chlor-anthrachinon und mit 1.5-Dichlor-anthrachinon gelbe Küpenfarbstoffe (BAYER & Co., D. R. P. 200014; *C.* 1908 II, 364).



**6.Bz1-Diamino-[1.9-benzanthron-(10)]<sup>1)</sup>**, Diamino-peribenzanthron  $C_{17}H_{12}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6.Bz1-Dinitro-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIII, S. 901) durch Reduktion (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 198507; *C.* 1908 I, 2071). — Beim Erhitzen mit Kupfersalzen oder verschiedenen anderen Metallsalzen oder Metalloxyden entsteht ein Küpenfarbstoff, der auf Baumwolle eine braunrote Färbung erzeugt (B. A. S. F., D. R. P. 198507, 204905, 210565; *C.* 1908 I, 2071; 1909 I, 482; II, 243).



**2.6.Bz1-Triamino-[1.9-benzanthron-(10)]<sup>1)</sup>**, Triamino-peribenzanthron  $C_{17}H_{13}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bz1-Nitro-[1.9-benzanthron-(10)] (Bd. XIII, S. 901) durch Nitrierung mit rauchender Salpetersäure und Reduktion (B. A. S. F., D. R. P. 198507; *C.* 1908 I, 2071). — Beim Erhitzen mit Kupfersalzen oder verschiedenen anderen Metallsalzen oder Metalloxyden entsteht ein Küpenfarbstoff, der auf Baumwolle eine violettbraune Färbung erzeugt (B. A. S. F., D. R. P. 198507, 204905, 210565; *C.* 1908 I, 2071; 1909 I, 482; II, 243).



#### 2. Aminoderivate des Fuchsons $C_{19}H_{14}O = (C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$ (Bd. VII, S. 520).

**4'-Amino-fuchson-imid<sup>2)</sup>**  $C_{19}H_{16}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:NH$ , s. Bd. XIII, S. 743.

**4'-Anilino-fuchson-anil<sup>2)</sup>**  $C_{31}H_{24}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5):C_6H_4:N \cdot C_6H_5$ , s. Bd. XIII, S. 747.

**4'.4''-Diamino-fuchson-imid<sup>2)</sup>**  $C_{19}H_{17}N_3 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:NH$ , s. Bd. XIII, S. 754.

**4'.4''-Bis-dimethylamino-fuchson<sup>2)</sup>**  $C_{23}H_{24}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:C_6H_4:O$ . *B.* Man kondensiert MICHLERSches Keton (S. 89) mit 4-Jod-anisol (Bd. VI, S. 208) nach der GRIGNARDSchen Methode zu 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylcarbinol, das man als Oxalat isoliert und dann mit einem Gemisch von 3 Tln. Eisessig und 1 Tl. 60%iger Schwefelsäure kocht (SCHLENK, A. 368, 294). — Ziegelrote prismatische Krystalle (aus Benzol oder Toluol). Löslich in Benzol mit orangeroter, in Alkohol mit bläulich-fuchsinartiger Farbe.

**4'.4''-Dianilino-fuchson-anil**  $C_{37}H_{29}N_3 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C:C_6H_4:N \cdot C_6H_5$ , s. Bd. XIII, S. 760.

**2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-fuchson<sup>2)</sup>**  $C_{25}H_{26}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C:C_6H_4:NH_2$ , s. im Artikel 2-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-4-oxy-triphenylcarbinol, Bd. XIII, S. 822.

<sup>1)</sup> Zur Bezifferung in den von „Benzanthron“ abgeleiteten Namen vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Auflage dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, B. 44, 1662.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Fuchson“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch siehe Bd. VII, S. 520.

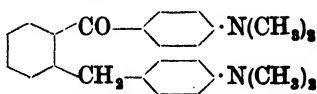
3. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{20}H_{16}O$ .

1. *Aminoderivat des 4-Benzhydryl-benzaldehyds*  $C_{20}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  (Bd. VII, S. 523).

4.4''-Bis-dimethylamino-4-formyl-triphenylmethan, 4-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzaldehyd  $C_{24}H_{26}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von Terephthalaldehyd mit Dimethylanilin und Zinkchlorid; man destilliert den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit Wasser und destilliert ihn im Dampfstrom; das Destillat löst man in Salzsäure, fällt durch Soda und krystallisiert aus Benzol um (Löw, A. 231, 381). — Prismenartige Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt bei  $143^\circ$  unter Rotfärbung. Sehr schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, sehr leicht in Chloroform. — Gibt mit Natriumdisulfit eine krystallisierte Verbindung. —  $C_{24}H_{26}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Unbeständiger Niederschlag.

2. *Aminoderivat des 2-Benzyl-benzophenons*  $C_{20}H_{16}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon, 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-1-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol  $C_{24}H_{26}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, A. ch. [8] 19, 314, 346). — B. Man führt 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Benzol in ihr Chlorid über und behandelt dieses nach Entfernung des entstandenen Phosphoroxychlorids mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (GUYOT, PIGNET, C. r. 146, 985; G., H., A. ch. [8] 19, 325). — Blaßgelbe Nadeln. F:  $133^\circ$ ; läßt sich im Vakuum in geringer Menge bei hoher Temperatur unzersetzt destillieren (G., P., C. r. 146, 985; G., H., A. ch. [8] 19, 328). Unlöslich in Ligroin und Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht in Benzol und in siedendem Alkohol (G., H., A. ch. [8] 19, 328). — Wird durch Chloranil in Benzollösung zu 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) oxydiert, durch Natriumamalgam in alkoh. Lösung zu 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzhydrol (Bd. XIII, S. 770) reduziert (G., P., C. r. 146, 985, 986; G., H., A. ch. [8] 19, 331, 341). Behandlung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig-Lösung in der Kälte liefert ein Trinitroderivat (s. u.) (G., P., C. r. 146, 985; G., H., A. ch. [8] 19, 330). Beim Erhitzen mit Dimethylanilin und Phosphoroxychlorid entsteht das salzsaure Farbsalz des 4.4''-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 76) (G., P., C. r. 146, 1044; G., H., A. ch. [8] 19, 337).



4'-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon, 2-[4-Dimethylamino-benzyl]-1-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzol  $C_{26}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Chlorid der 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) und Diäthylanilin analog der vorangehenden Verbindung (G., P., C. r. 146, 986; G., H., A. ch. [8] 19, 329). — Weiße Nadeln. F:  $104^\circ$ . — Gleicht der vorangehenden Verbindung.

Trinitro - [4'-dimethylamino-2-(4-dimethylamino-benzyl)-benzophenon]  $C_{24}H_{23}O_7N_5 = [(CH_3)_2N]_2C_{20}H_{11}O(NO_2)_3$ . B. Aus 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon (s. o.) und rauchender Salpetersäure in der Kälte in Gegenwart von Eisessig (G., P., C. r. 146, 985; G., H., A. ch. [8] 19, 330). — Gelbe Prismen. F:  $174^\circ$ .

Trinitro - [4'-diäthylamino-2-(4-dimethylamino-benzyl)-benzophenon]  $C_{26}H_{27}O_7N_5 = (C_2H_5)_2N \cdot C_{20}H_{11}O(NO_2)_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4'-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon und Salpetersäure in der Kälte in Gegenwart von Eisessig (G., P., C. r. 146, 986; G., H., A. ch. [8] 19, 331). — F:  $125^\circ$ .

4. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{31}H_{18}O$ .

1. *Aminoderivat des  $\beta,\beta$ -Diphenyl-propiophenons*  $C_{31}H_{18}O = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 524).

$\beta,\beta$ -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propiophenon,  $\omega$ -[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon  $C_{25}H_{28}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch mehrstündiges Kochen von [4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoyl-essigsäure-äthylester (Syst. No. 1916) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (FOSSE, C. r. 146, 1041; A. ch. [8] 18, 528). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf [4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoyl-essigsäure-äthylester, neben Benzoesäure, 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylessigsäure (Syst. No. 1907), Kohlendioxyd und Alkohol (F., C. r. 146, 1041; A. ch. [8] 18, 527). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf  $\alpha$ -[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-

$\alpha$ -benzoyl-aceton (S. 230), neben 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriylaceton (S. 111) (FOSSE, *C. r.* **146**, 1042; *A. ch.* [8] **18**, 551). — Nadeln. F: 145° (unkorr.). —  $C_{25}H_{26}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ .

**Oxim**  $C_{25}H_{26}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 183—185° (unkorr.) (FOSSE, *C. r.* **146**, 1041; *A. ch.* [8] **18**, 529).

2. **Aminoderivate des  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-propioiphenons**  $C_{21}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 525).

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propioiphenon, ms-[4-Amino-benzyl]-desoxybenzoin**  $C_{21}H_{19}ON = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kochen einer alkoh. Lösung von ms-[4-Nitro-benzyl]-desoxybenzoin (Bd. VII, S. 526) mit Zinnchlorür und überschüssiger konzentrierter Salzsäure; man zersetzt das Zinnchloriddoppelsalz mit Schwefelwasserstoff und fällt die freie Base mit Sodalösung (BUNDEBERG, *B.* **23**, 2077). — Nadeln (aus Alkohol). F: 140—141°. Destilliert unzersetzt. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. —  $C_{21}H_{19}ON + HCl$ . Nadelchen (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol.

**$\beta$ -Anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propioiphenon, ms-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-desoxybenzoin**  $C_{27}H_{23}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Formen.

a)  $\alpha$ -Form. B. Aus äquimolekularen Mengen von Desoxybenzoin (Bd. VII, S. 431) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in geschmolzenem Zustande (FRANCIS, *Soc.* **75**, 867; **77**, 1195). Aus der  $\beta$ -Form bei mehrere Minuten langem Erhitzen auf 154° (F., *Soc.* **77**, 1196). — Nadelchen (aus einem Gemisch von Benzol oder Chloroform mit Petroläther). F: 154° (F., *Soc.* **75**, 867; **77**, 1195). — Wird durch Piperidin in die  $\beta$ -, durch Natriumäthylat in die  $\gamma$ -Form umgewandelt (F., *Soc.* **75**, 867, 868). —  $4 C_{27}H_{23}ON + 3 HCl$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Benzollösung der  $\alpha$ -Form (F., *Soc.* **77**, 1195). Farblose Nadeln. F: 104°; liefert in Chloroformlösung beim Sättigen mit Chlorwasserstoff ein in Rhomboedern vom Schmelzpunkt 124° krystallisierendes HCl-reicheres Produkt; wird von Wasser dissoziiert unter Rückbildung der  $\alpha$ -Form, von kaltem Alkohol unter partieller Umwandlung in die  $\gamma$ -Form (F., *Soc.* **77**, 1196).

b)  $\beta$ -Form. B. Entsteht neben einer geringen Menge einer Verbindung von anscheinend derselben Zusammensetzung [Nadeln (aus Toluol); F: 188,5°], wenn zu der Schmelze von 1 Mol.-Gew. Desoxybenzoin und 1 Mol.-Gew. Benzalanilin eine Spur Piperidin gesetzt wird (F., *Soc.* **75**, 867). Wird aus der  $\alpha$ -Form erhalten, wenn man deren eine Spur Piperidin enthaltende Lösung in Chloroform mehrere Stunden stehen läßt und dann mit Petroläther fällt (F., *Soc.* **75**, 867). — Krystalle. F: 164—165° (F., *Soc.* **75**, 868). Geht durch etwas anhaltendes Erhitzen auf 154° in die  $\alpha$ -Form (F., *Soc.* **77**, 1196), durch Einw. von Natriumäthylat in die  $\gamma$ -Form (F., *Soc.* **75**, 868) über. —  $4 C_{27}H_{23}ON + 3 HCl$ . F: 122,5°; dissoziiert mit Wasser unter Regenerierung der  $\beta$ -Form der Base (F., *Soc.* **77**, 1196).

c)  $\gamma$ -Form. B. Entsteht bei 24-stdg. Einw. einer Spur Natriumäthylat auf die  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Form in benzolischer Lösung; man fällt durch Petroläther (F., *Soc.* **75**, 868). — Nadeln. F: 173—174° (F., *Soc.* **77**, 1196). — Gibt ein Hydrochlorid (F: 123°), das mit dem der  $\beta$ -Form identisch zu sein scheint (F., *Soc.* **77**, 1196).

**$\beta$ -[3-Nitro-anilino]- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propioiphenon, ms-[ $\alpha$ -(3-Nitro-anilino)-benzyl]-desoxybenzoin**  $C_{27}H_{23}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Das Mol.-Gew. wurde bestimmt (F., *Soc.* **81**, 448). — B. Aus äquimolekularen Mengen Desoxybenzoin und N-Benzal-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 702) bei längerem Erhitzen auf 70° (F., *Soc.* **81**, 448). — Grünlichgelbe krystallinische Substanz (aus viel Benzol). F: 208°. Schwer löslich. Verändert sich nicht beim Umkrystallisieren aus piperidinhaltigem Benzol.

**$\beta$ -p-Toluidino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propioiphenon, ms-[ $\alpha$ -p-Toluidino-benzyl]-desoxybenzoin**  $C_{28}H_{25}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Form.

a) Niedrigerschmelzende Form. B. Entsteht in sehr geringer Menge neben der höherschmelzenden Form bei 2-tägigem Erhitzen äquimolekularer Mengen von Desoxybenzoin und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) auf 50° (F., *Soc.* **81**, 445). — Krystalle (nicht ganz rein erhalten). F: 147°. Viel leichter löslich in Benzol als die höherschmelzende Form. Geht beim Schmelzen zum Teil in die höherschmelzende Form über.

b) Höherschmelzende Form. Das Mol.-Gew. wurde in Pyridinlösung bestimmt (F., *Soc.* **81**, 445). — B. Entsteht ohne Mitbildung der niedrigerschmelzenden Form, wenn Desoxybenzoin und Benzal-p-toluidin bei 65—70° kondensiert werden (F.). Aus der niedrigerschmelzenden Form beim Schmelzen (F.). — Krystalle (aus siedendem Toluol). F: 191°. Viel schwerer löslich in Benzol als die niedrigerschmelzende Form. Verändert sich nicht beim Umkrystallisieren aus piperidinhaltigem Toluol.



5. Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{22}H_{20}O$ .

1. **Aminoderivate des Benzyl-[ $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthyl]-ketons**  $C_{22}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 526).

**Benzyl-[ $\beta$ -anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthyl]-keton**  $C_{23}H_{22}ON = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Formen.

a)  $\alpha$ -Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch in Benzol bestimmt (FRANCIS, *Soc.* 75, 866). — *B.* Beim Vermischen von 1 oder 2 Mol.-Gew. Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) mit 1 Mol.-Gew. Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (F., *Soc.* 75, 865). Aus der  $\beta$ -Form bei mehreren Minuten währendem Erhitzen auf 163–164°, sowie auf analoge Weise aus der  $\gamma$ -Form (F., *Soc.* 77, 1194). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 164,5° (F., *Soc.* 75, 865; 81, 449); nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol steigt der Schmelzpunkt auf 168° (F., *Soc.* 77, 1192). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion (F., *Soc.* 75, 865). — Wird durch Piperidin oder Phenylhydrazin in die  $\beta$ -, durch Natriumäthylat in die  $\gamma$ -Form umgewandelt (F., *Soc.* 75, 866; 77, 1193, 1194). —  $C_{23}H_{22}ON + HCl$ . Krystallinisches Pulver. F: 155,5°; wird von Wasser dissoziiert unter Rückbildung der  $\alpha$ -Form der Base, von kaltem absolutem Alkohol unter partieller Umwandlung in die  $\gamma$ -Form (F., *Soc.* 77, 1193).

b)  $\beta$ -Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (F., *Soc.* 75, 866). — *B.* Aus der  $\alpha$ -Form beim Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz einer Spur Piperidin oder durch Phenylhydrazin (F., *Soc.* 75, 866; 77, 1194). Aus der  $\gamma$ -Form durch Einw. von Piperidin (F., *Soc.* 77, 1194). — F: 174,5° (F., *Soc.* 75, 866; 77, 1194). Geht durch einige Minuten währendes Erhitzen auf 163–164° unter Schmelzung in die  $\alpha$ -Form über (F., *Soc.* 77, 1194). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion (F., *Soc.* 75, 866). Wandelt sich unter Einw. von Natriumäthylat in die  $\gamma$ -Form um (F., *Soc.* 77, 1194). —  $C_{23}H_{22}ON + HCl$ . Weißes krystallinisches Pulver. F: 162°; wird von Wasser unter Rückbildung der  $\beta$ -Form der Base dissoziiert; wird durch absol. Alkohol oder durch Erhitzen ohne Alkohol auf 155° in die  $\alpha$ -Form übergeführt (F., *Soc.* 77, 1194).

c)  $\gamma$ -Form. *B.* Aus der  $\alpha$ - oder der  $\beta$ -Form durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Benzol unter Zusatz von Spuren Natriumäthylat (F., *Soc.* 75, 866; 77, 1194). — F: 181° bis 182° (F., *Soc.* 75, 866; 77, 1194). Geht durch Erhitzen in die  $\alpha$ -Form, durch Piperidin in die  $\beta$ -Form über (F., *Soc.* 77, 1194). Gibt mit Eisenchlorid keine Reaktion (F., *Soc.* 75, 866). — Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung der  $\gamma$ -Form in Toluol entsteht ein Hydrochlorid  $C_{23}H_{22}ON + HCl$  (F: 161°), das mit dem der  $\beta$ -Form identisch zu sein scheint (F., *Soc.* 77, 1194).

**Benzyl-[ $\beta$ -(3-nitro-anilino)- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthyl]-keton**  $C_{28}H_{24}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Formen.

a)  $\alpha$ -Form. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (F., *Soc.* 81, 447). — *B.* Aus Dibenzylketon und N-Benzal-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 702) bei 7–10-tägigem Erwärmen auf 40–50° (F., *Soc.* 81, 447). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Benzol und Petroläther). F: 134–135°. Krystallisiert unverändert aus siedendem Alkohol oder Aceton. Leichter löslich in Benzol als die  $\beta$ -Form. — Wandelt sich durch Einw. von Piperidin in die  $\beta$ -, durch Einw. von Natriumäthylat in die  $\gamma$ -Form um.

b)  $\beta$ -Form. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (F., *Soc.* 81, 447). — *B.* Aus der  $\alpha$ -Form nach 2–3-tägigem Stehen in piperidinhaltiger Benzollösung (F., *Soc.* 81, 447). — Grünlichgelbe krystallinische Masse. F: 177–178°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol. Bleibt bei längerem Erhitzen auf 134–135° (Schmelzpunkt der  $\alpha$ -Form) unverändert. Eisenchlorid erzeugt keine Farbreaktion.

c)  $\gamma$ -Form. *B.* Bei mehrtägigem Stehen der  $\alpha$ -Form in Benzol, welches Spuren Natriumäthylat enthält (F., *Soc.* 81, 448). — Krystallinisch. F: 182–183°. Ähneln sonst in jeder Beziehung der  $\beta$ -Form.

**Benzyl-[ $\beta$ -p-toluidino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-äthyl]-keton**  $C_{25}H_{27}ON = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Formen.

a)  $\alpha$ -Form. *B.* Aus Dibenzylketon und Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) bei 48-stdg. Erwärmen auf 60° (F., *Soc.* 81, 443). Aus der  $\beta$ - oder der  $\gamma$ -Form beim Umkrystallisieren aus reinem Benzol (F.). — Weiße krystallinische Substanz (aus siedendem Benzol). F: 164°. Löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol, aus dem sie unverändert krystallisiert werden kann. — Wird durch Spuren Phenylhydrazin, nicht aber durch Piperidin in die  $\beta$ -Form umgewandelt. —  $C_{25}H_{27}ON + HCl$ . Weiße krystallinische Masse. F: 143°. Wird durch Wasser dissoziiert unter Rückbildung der  $\alpha$ -Form, ebenso auch durch absol. Alkohol.

b)  $\beta$ -Form. *B.* Aus der  $\alpha$ -Form durch Krystallisation aus Benzol, welches Spuren Phenylhydrazin enthält (F., *Soc.* 81, 444). — Krystalle (aus phenylhydrazinhaltigem Benzol). F: 174–175°. Geht beim Umkrystallisieren aus reinem Benzol wieder in die  $\alpha$ -Form über; wird aber zu der benzolischen Lösung etwas Natriumäthylat gesetzt und dann die Lösung längere Zeit erwärmt, so entsteht die  $\gamma$ -Form.

c)  $\gamma$ -Form. *B.* Aus der  $\beta$ -Form beim Umkrystallisieren aus natriumäthylathaltigem Benzol nach 12-stdg. Erwärmen der Lösung auf 50° (F., *Soc.* **81**, 444). — F: 181—182°. Sehr unbeständig. Wandelt sich beim Umkrystallisieren aus reinem Benzol in die  $\alpha$ -Form um.

**Benzyl- $\beta$ -anilino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -(3-nitro-phenyl)-äthyl]-keton**  $C_{28}H_{24}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  und desmotrope (?) Formen.

a) Bei 147° schmelzende Form ( $\alpha$ -Form). *B.* Entsteht neben einer zweiten bei 179—180° schmelzenden Form (s. u.), wenn äquimolekulare Mengen Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) und [3-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) bei 50—60° kondensiert werden; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus verd. Aceton (F., *Soc.* **81**, 445). — Hellgelbes krystallinisches Pulver. F: 147°. Löslich in Benzol und Chloroform. Kann unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisiert werden. Geht beim Umkrystallisieren aus piperidinhaltigem Benzol in die  $\beta$ -Form (F: 178—179°) über. — Hydrochlorid. Weißes krystallinisches Pulver. F: 136—137°. Wird leicht, sogar in trockner Luft dissoziiert in die  $\alpha$ -Form der Base und Chlorwasserstoff.

b) Bei 179—180° schmelzende Form. Das Mol.-Gew. ist bestimmt (F., *Soc.* **81**, 446). — *B.* Entsteht neben der  $\alpha$ -Form (F: 147°) (s. o.) aus Dibenzylketon und [3-Nitro-benzal]-anilin bei 50—60° (F.). — Gelbe krystallinische Masse (aus Benzol). F: 179—180°. Geht bei längerem Erhitzen auf 147° unter Schmelzung in die  $\alpha$ -Form über. Bei Krystallisation aus Spuren Piperidin enthaltendem Benzol steigt der Schmelzpunkt auf 188—189°. Schwerer löslich in Benzol als die  $\alpha$ -Form. —  $C_{28}H_{24}O_3N_2 + HCl$ . Weißes krystallinisches Pulver. F: 148—149°. Wird durch Wasser dissoziiert.

c) Bei 178—179° schmelzende Form ( $\beta$ -Form). *B.* Aus der  $\alpha$ -Form (F: 147°) durch Umkrystallisation aus Benzol, welches Spuren Piperidin enthält (F., *Soc.* **81**, 446). — Hellgelbe krystallinische Masse. F: 178—179°. Krystallisiert unverändert aus Aceton und absol. Alkohol und kann ohne Zersetzung geschmolzen werden. Beim längeren Erhitzen auf 147° geht sie unter Schmelzung in die  $\alpha$ -Form über. —  $C_{28}H_{24}O_3N_2 + HCl$ . Weißes krystallinisches Pulver. F: 158°. Wird durch Wasser oder Alkohol leicht dissoziiert unter Bildung der  $\beta$ -Form der Base (F: 178—179°).

2. **Aminoderivat des 3.3'.3''-Trimethyl-fuchsons**<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{20}O = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C : C_6H_3(CH_3) : O$ .

**4'.4''-Diamino-3.3'.3''-trimethyl-fuchson-imid**<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{23}N_3 = [H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)]_2C : C_6H_3(CH_3) : NH$ , s. Bd. XIII, S. 772.

## n) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O$ .

1. **Aminoderivat des ms-Phenyl-anthrone**  $C_{20}H_{14}O = C_6H_5 \cdot C_{14}H_9O$  (Bd. VII, S. 529).

**ms-p-Toluidino-ms-phenyl-anthron**  $C_{27}H_{21}ON =$   
 $C_6H_4 \cdot \underbrace{C(C_6H_5)(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)}_{CO} \cdot C_6H_4$ . *B.* Aus ms-Chlor-ms-phenyl-anthron (Bd. VII, S. 530) und p-Toluidin in Benzol (LIEBERMANN, GLAWE, LINDENBAUM, *B.* **37**, 3339). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 174—178° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Benzol. Gießt man die farblose Benzollösung auf gefrittetes Porzellan, so färbt sich dieses tiefblau; beim Verdunsten des Benzols verschwindet die Farbe, kehrt aber beim Anfeuchten mit Benzol wieder; Alkohol zerstört die Färbung sofort, nach Verflüchtigung des Alkohols kann sie aber durch Benzol wieder hervorgerufen werden.

2. **Aminoderivat des Benzal-dibenzylketons**  $C_{22}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 533).

**[4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon**  $C_{24}H_{23}ON = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Dibenzylketon (Bd. VII, S. 445) in Benzol mit Chlorwasserstoff (MAYERHOFER, *M.* **28**, 592). — Kanariengelbe prismatische Nadelchen (aus Äther). F: 118—119°. Leicht löslich in Äther und Alkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelkirschrot übergeht. Addiert Brom.

**Oxim**  $C_{24}H_{24}ON_1 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus [4-Dimethylamino-benzal]-dibenzylketon durch 5-stdg. Kochen mit Hydroxylaminhydrochlorid in Alkohol (*M.*, *M.* **28**, 594). — Fast weiße Nadeln. F: 184—185° (Bräunung). Schwer löslich in Äther, fast unlöslich in Soda.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Fuchson“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

o) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-28}O$ .

1. Aminoderivat des ms-Benzal-anthrone  $C_{21}H_{14}O = C_6H_5 \cdot CH : C_{14}H_9O$  (Bd. VII, S. 538).

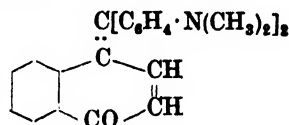
ms-[ $\alpha$ -Amino-benzal]-anthron  $C_{21}H_{15}ON = C_6H_4 \cdot \overbrace{C[C(NH_2) \cdot C_6H_5]}^{CO} \cdot C_6H_4$  ist desmotrop mit ms-[ $\alpha$ -Imino-benzyl]-anthron  $C_6H_4 \cdot \overbrace{CH[C(NH) \cdot C_6H_5]}^{CO} \cdot C_6H_4$ , Bd. VII, S. 835.

2. Aminoderivat des  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -dibenzal-acetons  $C_{23}H_{18}O = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$ .

$\alpha$ -Phenyl- $\alpha'$ -bis-[4-dimethylamino-benzal]-aceton  $C_{27}H_{23}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Phenyl-aceton in Benzol mit Chlorwasserstoff (MAYERHOFER, M. 28, 601). — Gelbe Krystalle (aus Isoamylalkohol oder aus Eisessig). F: 225,5°. Unlöslich in Äther und Wasser, schwer löslich in Alkohol; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelber Farbe. Addiert Brom.

p) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung  $C_nH_{2n-30}O$ .

Naphthochinon - (1.4) - mono - [bis - (4 - dimethylamino - phenyl) - methid] - Base des  $\alpha$ -Naphtholblaus<sup>1)</sup>  $C_{27}H_{23}ON_2$ <sup>1)</sup>, s. nebenstehende Formel. B. Man erwärmt 27 g MICHLETSches Keton (S. 89) mit 16 g  $\alpha$ -Naphthol und 50 g Benzol auf dem Wasserbade, versetzt tropfenweise mit 25 g Phosphoroxychlorid, erhitzt das Gemisch 11—12 Stdn., gießt nach dem Erkalten das Benzol ab, löst die tiefblaue Schmelze in verd. Essigsäure und gießt die heiße Lösung in heiße 20%ige Natronlauge, wodurch die Base gefällt wird, während die sie verunreinigenden Phosphorsäureester größtenteils in Lösung behalten werden (NOELTING, SAAS, B. 46 [1913], 961; vgl. EWER & PICK, D. R. P. 31321; *Frdl.* 1, 90). Durch Erhitzen von MICHLETS Keton, Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) und Phosphoroxychlorid ohne Lösungsmittel oder vorteilhafter in Benzol und Zerlegen des bei der Kondensation entstehenden Chlorids mit Natronlauge; man krystallisiert die getrocknete Base aus Xylol um (NOELTING, PHILIPP, B. 41, 580; N., S., B. 46, 964). — Dunkelgrün schimmernde Krystalle (aus siedendem Xylol). F: 260—261° (N., Ph.). Löslich in Äther und Xylol mit dunkelbraunroter Farbe, in Alkohol mit rotvioletter Farbe (N., Ph.). Die Lösung in Äther oder Benzol färbt sich beim Schütteln mit verd. Säure blau (N., Ph.). — Liefert durch Reduktion eine Leukobase (Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[4-oxy-naphthyl-(1)]-methan) (Bd. XIII, S. 773) (N., Ph.). Spaltet bei 3-tägigem Erhitzen mit verd. Schwefelsäure MICHLETSches Keton ab (N., Ph.). — Die Salze sind in Wasser sehr leicht löslich (N., Ph.).



Naphthochinon - (1.4) - [bis - (4 - dimethylamino - phenyl) - methid] - methylimid  $C_{28}H_{25}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C_{10}H_6 : N \cdot CH_3$  s. Bd. XIII, S. 774.

Naphthochinon - (1.4) - [bis - (4 - dimethylamino - phenyl) - methid] - äthylimid  $C_{28}H_{27}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C_{10}H_6 : N \cdot C_2H_5$  s. Bd. XIII, S. 775.

q) Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-32}O$ .

Aminoderivate der Monooxo-Verbindungen  $C_{26}H_{20}O$ .

1. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Benzoyl-triphenylmethans*  $C_{26}H_{20}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2$  (Bd. VII, S. 544).

4.4' - Bis-dimethylamino -  $\alpha$  - benzoyl - triphenylmethan  $C_{30}H_{26}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ <sup>2)</sup>. B. Aus  $\alpha$ , $\alpha'$ -Diphenyl- $\alpha$ , $\alpha'$ -bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824) bei längerem Kochen mit absol. Alkohol (WILLSTÄTTER, GOLDMANN,

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung  $\alpha$ -Naphtholblau (zum Unterschied von Naphthoblau, Bd. XIII, S. 774), sowie obige Zusammensetzung und Formulierung sind der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von NOELTING, SAAS (B. 46, 963) entnommen.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MADELUNG, OBERWEGNER, B. 60 [1927], 2484.

*B.* 39, 3771). — Rhombenförmige Blättchen (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt in reinem Zustand bei 221° (MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* 60 [1927], 2483; vgl. W., G.). Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Benzol und Isoamylalkohol, sehr wenig in Äther und Petroläther, Äthylalkohol und Methylalkohol; löslich in verd. Säuren (W., G.). — Hydrochlorid. Sechseiteige Blättchen (W., G.).

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan**  $C_{30}H_{30}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\alpha, \alpha'$ -bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykol (Bd. XIII, S. 824) durch Lösen in konz. Schwefelsäure und Verdünnen der Lösung mit Wasser (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, *B.* 39, 3770). Als Nebenprodukt neben  $\alpha, \beta$ -Diphenyl- $\alpha, \beta$ -bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylen (Bd. XIII, S. 292) bei der Reduktion des  $\alpha, \alpha'$ -Diphenyl- $\alpha, \alpha'$ -bis-[4-dimethylamino-phenyl]-äthylenglykols mit Zinn, konz. Salzsäure und Alkohol (W., G.). — Farblose rhombenförmige Blättchen. F: 255—256°.

**2. Aminoderivat des 2-Benzoyl-triphenylmethans**  $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

**4,4'' - Bis - dimethylamino - 2 - [4 - dimethylamino - benzoyl] - triphenylmethan**  $C_{33}H_{35}ON_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Diese Konstitution kommt vielleicht dem Leukophthalgrün (S. 246) zu.

**3. Aminoderivat des 4-Benzoyl-triphenylmethans**  $C_{26}H_{20}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 545).

**x, x', x'' - Triamino - 4 - benzoyl - triphenylmethan**  $C_{28}H_{23}ON_3 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_5 \cdot NH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus dem Trinitroderivat des Diphenyl-[4-benzoyl-phenyl]-carbinols (Bd. VIII, S. 223) durch Reduktion mit Zinkstaub und 50%iger Essigsäure (BOURCET, *Bl.* [3] 17, 84). — Weißlichgraue Krystalle. Zersetzt sich von 115° ab, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol.

## r) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O$ .

**ms - Phenyl - ms - [4 - dimethylamino - phenyl] - anthron**  $C_{28}H_{23}ON = C_6H_4 \cdot \underbrace{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot C_6H_4$ . *B.* Aus Dimethylanilin, ms-Chlor-ms-phenyl-anthron (Bd. VII, S. 530) und Aluminiumchlorid (TÉTRY, *C. r.* 128, 1407). — Gelbe durchsichtige Prismen. F: 215°.

**ms - Phenyl - ms - [4 - diäthylamino - phenyl] - anthron**  $C_{30}H_{27}ON = C_6H_4 \cdot \underbrace{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO} \cdot C_6H_4$ . *B.* Aus Diäthylanilin, ms-Chlor-ms-phenyl-anthron und Aluminiumchlorid (TÉTRY, *C. r.* 128, 1407). — Gelbe durchsichtige Prismen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Toluol (aus Toluol). F: 194—195°.

**ms.ms - Bis - [4 - dimethylamino - phenyl] - anthron**  $C_{30}H_{28}ON_2 = C_6H_4 \cdot \underbrace{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2}_{CO} \cdot C_6H_4$ . *B.* Entsteht neben ms-Oxy-ms-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron (S. 244) durch Behandlung von ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) mit Dimethylanilin in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Einw. von Natronlauge auf das Reaktionsprodukt (HALLER, GUYOT, *C. r.* 136, 536; *Bl.* [3] 29, 460), sowie aus Anthrachinon und Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PADOVA, *A. ch.* [8] 19, 426). — Gelbe, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltende Nadeln (aus Benzol). F: 278° (H., G.), 276—278° (P.). Löslich in Benzol und Xylol mit schwach grüner Fluoreszenz, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Ligroin und Petroläther (P.). Bildet mit verd. Mineralsäuren farblose, gut krystallisierende Salze (H., G.). — Reagiert nicht mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin (H., G.).

**ms.ms - Bis - [4 - diäthylamino - phenyl] - anthron**  $C_{34}H_{38}ON_2 = C_6H_4 \cdot \underbrace{C[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2}_{CO} \cdot C_6H_4$ . *B.* Aus ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) und Diäthylanilin in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (HALLER, GUYOT, *C. r.* 136, 537; *Bl.* [3] 29, 462). — Gelbe Nadeln. Krystallisiert aus Benzol ohne Krystallbenzol. F: 218°. Etwas leichter löslich als die vorangehende Verbindung.

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von MADELUNG, OBERWEGNER, *B.* 60 [1927], 2484.

**s) Aminoderivate einer Monooxo-Verbindung  $C_nH_{2n-36}O$ .**

**Bis - [4 - dimethylamino - benzal] - dibenzylketon**  $C_{33}H_{32}ON_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(C_6H_5)_2]_2CO$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und Dibenzylketon in Benzol mit Chlorwasserstoff (MAYERHOFER, *M.* **28**, 595). — Gelbe Krystalle (aus Isoamylalkohol). F: 211°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen.****a) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-4}O_2$ .****1. Aminoderivat des Cyclobutandions-(1.3)  $C_4H_4O_2$  (Bd. VII, S. 552).**

**2.4 - Bis - benzamino - cyclobutandion - (1.3)**  $C_{18}H_{14}O_2N_2 =$   
 $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Über eine Verbindung, der vielleicht diese Formel zukommt, vgl. Bd. IX, S. 230.

**2. Aminoderivat des Cyclopentandions-(1.2)  $C_5H_6O_2$  (Bd. VII, S. 552).**

**3 - Anilino - cyclopentandion - (1.2) - anil - (2)**  $C_{17}H_{16}ON_2 =$   
 $H_2C \begin{smallmatrix} CH(NH \cdot C_6H_5) - C : N \cdot C_6H_5 \\ CH_2 - CO \end{smallmatrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erwärmen einer Eisessig-Lösung des 3-Chlor-cyclopentandions-(1.2) (Bd. VII, S. 552) mit einer essigsauren Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin (DIECKMANN, *B.* **35**, 3215). — Hellrote krystallinische Masse. Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, leichter in Benzol und Alkohol. —  $C_{17}H_{16}ON_2 + HCl$ . Gelbe Blättchen. F: ca. 260° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in Benzol, Ligroin, etwas leichter in Chloroform und Alkohol.

**3. Aminoderivate des 1.1-Dimethyl-cyclohexandions-(3.5)  $C_8H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_6(:O)_2$  (Bd. VII, S. 559).**

**4-Amino-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Amino-dimethyldihydroresorcin**  $C_8H_{13}O_2N = H_2N \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Das salzsaure Salz entsteht bei der Reduktion des Nitrodimethyldihydroresorcins (Bd. VII, S. 563) mit Zinn und konz. Salzsäure oder des Isonitroso-dimethyldihydroresorcins (Bd. VII, S. 858) mit Schwefelammonium (HAAS, *Soc.* **91**, 1440, 1443). — Liefert bei der Diazotierung in salzsaurer Lösung Diazo-dimethyl-dihydroresorcin  $C_8H_{10}O_2N_2$  (Syst. No. 2200). —  $C_8H_{13}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Wasser, Alkohol. —  $2C_8H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser.

**4-Acetamino-1.1-dimethyl-cyclohexandion-(3.5), Acetamino-dimethyldihydroresorcin**  $C_{10}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot HC \begin{smallmatrix} CO \cdot CH_3 \\ CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt salzsaures 1,7 g Amino-dimethyl-dihydroresorcin (s. o.) mit 2,5 g Essigsäureanhydrid und 2,5 g Acetylchlorid im Wasserbade (H., *Soc.* **91**, 1443). — Weiße Nadeln (aus Petroläther). F: 115—116°.

**b) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-6}O_2$ .****1. Aminoderivat des Cyclohexen-(1)-dions-(3.6)  $C_6H_6O_2$  (Bd. VII, S. 573).**

**2.4.4.5.5 - Pentachlor - 1 - anilino - cyclohexen - (1) - dion - (3.6)**  $C_{13}H_4O_2NCl_5 =$   
 $Cl_2C \begin{smallmatrix} CO \cdot CCl_3 \\ CCl_3 \cdot CO \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 3.5.5.6.6-Pentachlor-cyclohexantrion-(1.2.4)-anil-(2), Bd. XII, S. 212.

## 2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivat des 1.1-Dimethyl-4-äthylon-cyclohexen-(3)-ons-(5)*  
 $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3)_2(CH_3 \cdot CO)C_6H_5O$ .

3-Anilino-1.1-dimethyl-4-äthylon-cyclohexen-(3)-on-(5)  $C_{10}H_{10}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \\ \searrow CO \quad \quad \quad CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . Vgl. hierzu den Artikel Dimethyl-C-acetyl-dihydro-resorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

2. *Aminoderivat des 1.1-Dimethyl-4-äthyliden-cyclohexandions-(3.5)*  
 $C_{10}H_{14}O_2 = (CH_3 \cdot CH)(CH_3)_2C_6H_4(:O)_2$ .

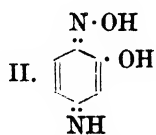
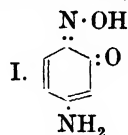
1.1-Dimethyl-4-[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]-cyclohexandion-(3.5)  $C_{16}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)_2 \cdot C \begin{smallmatrix} \swarrow CO \cdot CH_2 \\ \searrow CO \cdot CH_2 \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$ . Vgl. hierzu den Artikel Dimethyl-C-acetyl-dihydro-resorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

## c) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_2$ .

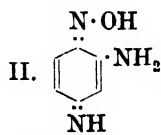
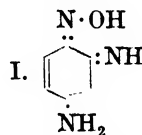
### 1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_6H_4O_2$ .

1. *Aminoderivate des o-Chinons*  $C_6H_4O_2$  (Bd. VII, S. 600).

4-Amino-o-chinon-oxim-(1)  $C_6H_6O_2N_2$  (Formel I) ist desmotrop mit 2-Oxy-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. VIII, S. 237.

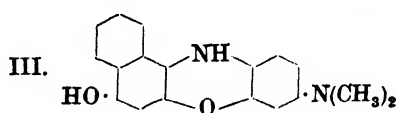
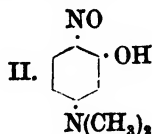
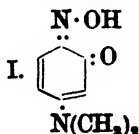


4-Amino-o-chinon-imid-(2)-oxim-(1)  $C_6H_7ON_3$  (Formel I) ist desmotrop mit 2-Amino-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) (Formel II), S. 135.



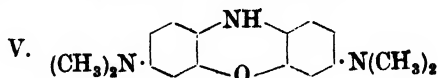
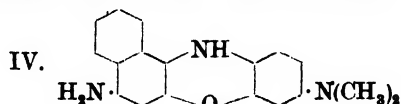
4-Methylamino-o-chinon-methylimid-(2)-oxim-(1)  $C_8H_{11}ON_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(:N \cdot OH)$  ist desmotrop mit 2-Methylamino-p-chinon-methylimid-(4)-oxim-(1), S. 135.

4-Dimethylamino-o-chinon-oxim-(1) bzw. 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol  $C_8H_{10}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. In die Lösung von 10 g 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) in 10 Tln. Wasser und 30 Tln. 32%iger Salzsäure trägt man bei 0° die Lösung von 5,3 Tln. Natriumnitrit in 50 Tln.  $H_2O$  ein (MÖHLAU, B. 25, 1059; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45268; *Frdl.* 2, 174). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169° (M.). Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Äther (M.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-5-dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 553) (M.; KEHRMANN, POPLAWSKI, B. 42, 1277). Überführung in einen blaugrünen auf Chrombeize färbenden Farbstoff durch Erhitzen des salzsauren Salzes in wäßr. Lösung mit



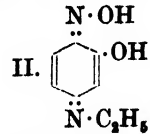
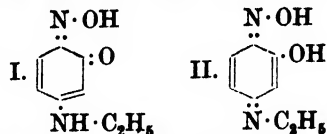
Zinnchlorür: B. A. S. F., D. R. P. 127425; C. 1902 I, 236. Auch beim Erhitzen des salzsauren Salzes in einem Gemisch von 4 Tln. Eisessig und 1 Tl. Wasser bildet sich ein blauer, auf Chrombeize färbender Farbstoff (SCHAAR-ROSENBERG, D. R. P. 121610; C. 1901 II, 78). Erhitzt man das salzsaure Salz mit  $\alpha$ -Naphthol in siedendem Eisessig, so entsteht ein Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Oxy-dimethylamino-naphthophenoxazin der Formel III (Syst. No. 4382) entspricht (MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 124). Herstellung von auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen durch Kondensation von 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol mit  $\beta$ -Naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 975) bzw. dessen Sulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 77120; *Frdl.* 3, 395. Durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin in ca. 80%iger Essigsäure entsteht ein blauer Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Amino-

dimethylamino-naphthophenoxazin der Formel IV (Syst. No. 4370) entspricht (M., U., A. 289, 111; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 45268; *Frdl.* 2, 174). Blaue Farbstoffe sauren Charakters erhält man, wenn man statt Naphthylamin  $\alpha$ -Naphthylaminsulfonsäuren anwendet (B. A. S. F., D. R. P. 74519; *Frdl.* 3, 381). Über blaue Oxazinfarbstoffe aus 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol und aromatischen m-Diaminen vgl.: LEONHARDT & Co., D. R. P. 74690; *Frdl.* 3, 387. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit 3-Dimethylamino-phenol

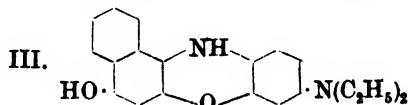
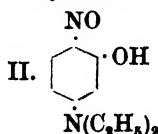
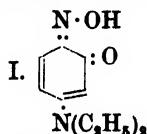


in Eisessig entsteht ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das Bis-dimethylamino-phenoxazin der Formel V (Syst. No. 4367) entspricht (M., U., A. 289, 120); ähnliche Farbstoffe erhält man durch Kondensation mit 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 598) bzw. dessen N-Monoalkylderivaten (L. & Co., D. R. P. 81242; *Frdl.* 4, 476). —  $C_8H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Gelbe Prismen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei  $184^\circ$ ; löslich in Wasser mit gelbroter Farbe (M., B. 25, 1059).

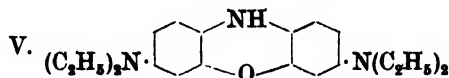
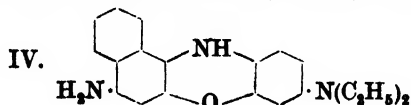
4 - Äthylamino - o - chinon - oxim - (1)  $C_8H_{10}O_2N_2$   
(Formel I) ist desmotrop mit 2-Oxy-p-chinon-äthylimid-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. VIII, S. 237.



4 - Diäthylamino - o - chinon - oxim - (1) bzw. 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Beim Eintragen von Natriumnitritlösung in die salzsaure Lösung von 3-Diäthylamino-phenol bei  $0^\circ$  (MÖHLAU, B. 25, 1060; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45268; *Frdl.* 2, 174). — Rote Prismen (aus Alkohol). F:  $84^\circ$ ; leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (M.). — Beim Erhitzen des salzsauren Salzes in wäßr. Lösung mit Zinnchlorür entsteht ein blaugrüner, Chrombeize färbender Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 127425; *Frdl.* 6, 500). Beim Kochen von salzsaurem Salz mit  $\alpha$ -Naphthol in Eisessig bildet sich ein Farbstoff, dem als Leukoverbindung das Oxy-diäthylamino-naphthophenoxazin der Formel III (Syst. No. 4382) entspricht (MÖHLAU, UHLMANN, A. 289, 126).

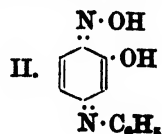
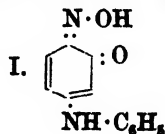


Herstellung von auf Chrombeize ziehenden Farbstoffen durch Kondensation von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit  $\beta$ -Naphthohydrochinon (Bd. VI, S. 975) bzw. dessen Sulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 77120; *Frdl.* 3, 395. Durch Eintragen von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol in die siedende Lösung von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin in 80%iger Essigsäure erhält man den Farbstoff Nilblau (s. bei dessen Leukoverbindung, dem Amino-diäthylamino-naphthophenoxazin der Formel IV (Syst. No. 4370) (M., U., A. 289, 116; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 45268; *Frdl.* 2, 174). Kondensation von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthylamin-sulfonsäuren zu blauen Farbstoffen sauren Charakters: B. A. S. F., D. R. P. 71147, 74519, 80532; *Frdl.* 3, 380, 381; 4, 483. Über blaue Oxazin-



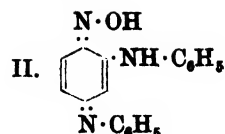
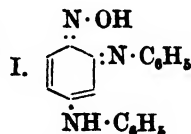
farbstoffe aus 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol und aromatischen m-Diaminen vgl. LEONHARDT & Co., D. R. P. 74690; *Frdl.* 3, 387. Beim Erhitzen von salzsaurem 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit 3-Diäthylamino-phenol in Eisessig entsteht ein Farbsalz, dem als Leukoverbindung das Bis-diäthylamino-phenoxazin der Formel V (Syst. No. 4367) entspricht (M., U., A. 289, 122); ähnliche Farbstoffe entstehen mit 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol oder dessen N-Monoalkylderivaten (Leo. & Co., D. R. P. 81242; *Frdl.* 4, 476). Kondensation von 6-Nitroso-3-diäthylamino-phenol mit 5-Amino-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1911): B. A. S. F., D. R. P. 78710; *Frdl.* 4, 484). —  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl$ . Gelbe Prismen. Zersetzt sich bei  $170^\circ$  (M., B. 25, 1060).

4 - Anilino-o-chinon - oxim - (1)  $C_{12}H_{10}O_2N_2$   
(Formel I) ist desmotrop mit 2 Oxy-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) (Formel II), Bd. XII, S. 222.

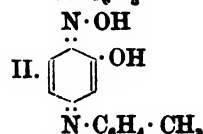
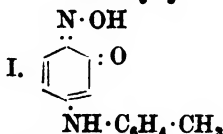




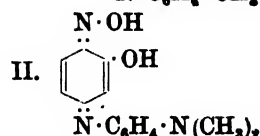
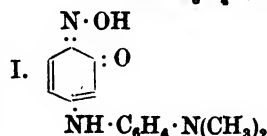
**4-Anilino-o-chinon-anil-(2)-oxim-(1)**  
 $C_{18}H_{15}ON_3$  (Formel I) ist desmotrop mit  
**2-Anilino-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1)**  
 (Formel II), S. 136.



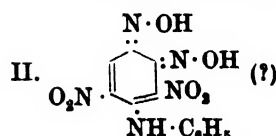
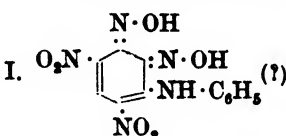
**4-p-Toluidino-o-chinon-oxim-(1)**  
 $C_{12}H_{13}O_2N_2$  (Formel I) ist desmotrop mit  
**2-Oxy-p-chinon-[p-tolyimid]-(4)-oxim-(1)**  
 (Formel II), Bd. XII, S. 917.



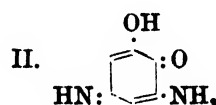
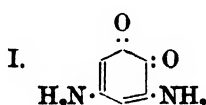
**4-[4-Dimethylamino-anilino]-o-chinon-oxim-(1)**  $C_{14}H_{15}O_2N_3$   
 (Formel I) ist desmotrop mit **2-Oxy-p-chinon-[4-dimethylamino-anil]-(4)-oxim-(1)** (Formel II), Bd. XIII, S. 93.



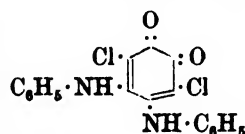
**4.6-Dinitro-3-anilino-o-chinon-dioxim (P) oder 3.5-Dinitro-4-anilino-o-chinon-dioxim (P)**  $C_{12}H_8O_6N_6$ , Formel I oder II  
 s. Bd. VII, S. 609.



**3.5-Diamino-o-chinon**  $C_6H_8O_2N_2$   
 (Formel I) ist desmotrop mit **6-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(4)** (Formel II),  
 S. 251.



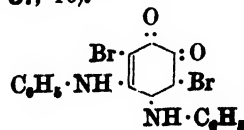
**3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon**  $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen einer Lösung von 2,5 g Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) in 50 ccm Alkohol in eine kalte Lösung von 7,5 g Anilin in 100 ccm Alkohol scheidet sich das Anilin-Additionsprodukt des 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinons aus; filtriert man letzteres ab und trägt eine Lösung von 2,5 g Tetrachlor-o-chinon in 50 ccm Alkohol in das Filtrat ein, so scheidet sich nach andauerndem Rühren das Alkohol-Additionsprodukt des 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinons aus; 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon selbst erhält man durch wiederholtes Digerieren des Anilin-Additionsproduktes mit einem Gemisch von 5 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin in der Wärme (JACKSON, MAC LAURIN, B. 38, 4104; Am. 37, 8, 15). — Rötlich, purpurfarbene, spitz zulaufende Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 194–195° (J., MAC L., B. 38, 4104; Am. 37, 15). Leicht löslich in Benzol, wenig in Ligroin; löslich in Natronlauge unter Zersetzung, löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe (J., MAC L., Am. 37, 15). — Gibt bei mehrtägigem Stehen mit kaltem Alkohol das Additionsprodukt mit Alkohol (s. u.) (J., MAC L., Am. 37, 17). Liefert beim Kochen mit Anilin in Benzol das Additionsprodukt mit Anilin (s. u.) (J., MAC L., Am. 37, 16). Geht beim kurzen Kochen mit Anilin und Alkohol in 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (F: 180°) (S. 143) über (J., MAC L., B. 38, 4104; Am. 37, 17). Bei 3–4-tägigem Kochen mit Anilin in Alkohol erhält man 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) (J., MAC L., B. 38, 4104; Am. 37, 9, 18).



Verbindung mit Äthylalkohol  $C_{20}H_{18}O_2N_2Cl_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 + C_2H_6O$ . B. Bei mehrtägigem Stehen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon [bzw. von dessen Anilin-Additionsprodukt] mit kaltem Alkohol (J., MAC L., Am. 37, 17). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-o-chinon. — Gelbe Platten (aus warmem Alkohol). F: 140–141° (Zers.) (J., MAC L., B. 38, 4104; Am. 37, 17). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Ligroin; wird durch das siedende Gemisch von 5 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin unter Bildung von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon zersetzt (J., MAC L., Am. 37, 17).

Verbindung mit Anilin  $C_{24}H_{18}O_2N_4Cl_2 = C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 + C_6H_7N$ . B. Beim Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon mit Anilin in Benzol (J., MAC L., Am. 37, 16). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-o-chinon. — Hellbraune Nadeln (aus Benzol). F: 164–165° (Zers.) (J., MAC L., B. 38, 4103; Am. 37, 16).

**3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon**  $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen der Hälfte einer Lösung von 5 g Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) in 100 ccm Alkohol in eine kalte Lösung von 7,5 g Anilin in 100 ccm Alkohol scheidet sich das Anilin-Additionsprodukt des 3.6-Dibrom-4.5-di-



anilino-o-chinons aus; filtriert man letzteres ab und trägt die zweite Hälfte der Chinonlösung in das Filtrat ein, so scheidet sich beim Rühren das Alkohol-Additionsprodukt des 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinons aus; man erhält das 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon selbst durch wiederholtes Digerieren des Anilin-Additionsproduktes mit einem Gemisch aus 5 Tln. Benzol und 1 Tl. Ligroin bei 50° (JACKSON, PORTER, *B.* 35, 3852; *Am.* 30, 518, 526). — Dunkelpurpurrote Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 160°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton; schwer löslich in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin (J., P., *Am.* 30, 527). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblich-grüner Farbe; löslich in heißer Natronlauge unter Zersetzung (J., P., *Am.* 30, 527). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefeldioxyd in trockenem Äther eine Verbindung  $C_{36}H_{28}O_4N_4Br_2$  (s. u.), mit Schwefeldioxyd in wasserhaltigem Äther eine farblose, oberhalb 300° schmelzende bromhaltige Verbindung (J., P., *Am.* 30, 535). Verbindet sich beim Stehen mit Methylalkohol oder Äthylalkohol zu Additionsprodukten (s. u.) (J., P., *B.* 35, 3851; *Am.* 30, 529, 531). Verbindet sich beim Kochen mit Anilin in Benzol zum Anilin-Additionsprodukt (s. u.) (J., P., *Am.* 30, 528). Bei kurzem Kochen mit Anilin in Alkohol entsteht 3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (S. 145); kocht man mehrere Stunden, so wird 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) gebildet (J., P., *B.* 35, 3851, 3854; *Am.* 30, 532, 534).

Verbindung mit Methylalkohol  $C_{19}H_{15}O_3N_2Br_2 = C_{18}H_{13}O_3N_2Br_2 + CH_3O$ . *B.* Bei Einw. von Anilin auf eine methylalkoholische Lösung des Tetrabrom-o-chinons (J., P., *Am.* 30, 531). — Hellgelbe Platten. F: 144–145° (Zers.).

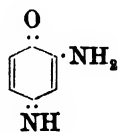
Verbindung mit Äthylalkohol  $C_{20}H_{18}O_3N_2Br_2 = C_{18}H_{13}O_3N_2Br_2 + C_2H_5O$ . *B.* Bei 7-tägigem Stehen von mit Alkohol befeuchtetem 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon bzw. dessen Anilin-Additionsprodukt (J., P., *B.* 35, 3853; *Am.* 30, 529). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon. — Hellgelbe Platten (aus Benzol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 142° unter Zersetzung.

Verbindung mit Anilin  $C_{24}H_{19}O_3N_3Br_2 = C_{18}H_{13}O_3N_2Br_2 + C_6H_7N$ . *B.* Aus 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon und Anilin in siedendem Benzol (J., P., *B.* 35, 3853; *Am.* 30, 528). Vgl. ferner die Angaben im Artikel 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon. — Blaßbraune Nadeln (aus Benzol). F: 121–124° (Zers.); leicht löslich in Alkohol (unter langsamer Zersetzung), Benzol, Aceton, schwer in Äther und Ligroin; löslich in konz. Salzsäure unter Zersetzung, löslich in konz. Schwefelsäure mit gelblich grüner Farbe.

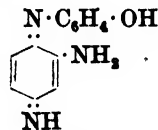
Verbindung  $C_{38}H_{28}O_4N_4Br_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HBr(O)_2 \cdot C_6HBr(OH)_2(NH \cdot C_6H_5)_2(?)$ . *B.* Bei der Reduktion von 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon mit Schwefeldioxyd in wasserfreiem Äther (JACKSON, PORTER, *Am.* 30, 535). — Rosetten kleiner grüner Nadeln. F: 186–188°. Ist sehr unbeständig. Wird beim Erwärmen und beim Lösen in Alkohol tiefrot.

## 2. Aminoderivate des p-Chinons $C_6H_4O_2$ (Bd. VII, S. 609).

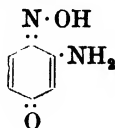
**2 - Amino - p - chinon - imid - (4)**  $C_6H_5ON_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dichromat wird erhalten durch Versetzen der wäßr. Lösung von salzsaurem 2.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 549) mit Eisenchloridlösung und dann mit Natriumdichromatlösung (KEHRMANN, PRAGER, *B.* 30, 3438). —  $2 C_6H_5ON_3 + H_2Cr_2O_7$ . Grünlichschwarze Körner. Ziemlich leicht löslich in Wasser. Beginnt sich bei 60° zu zersetzen. — Pikrat  $C_6H_5ON_3 + C_6H_5O_7N_9$ . Braun, krystallinisch. Löslich in Alkohol und Wasser mit blutroter Farbe.



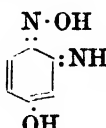
**2 - Amino - p - chinon - imid - (4) - [4 - oxy - anil] - (1)**  $C_{12}H_{11}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. das Indophenol  $C_{12}H_{11}ON_3$ , Bd. XIII, S. 504.



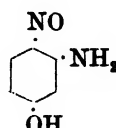
**2 - Amino - p - chinon - oxim - (1) bzw. 4 - Oxy - o - chinon - imid - (2) - oxim - (1) bzw. 4-Nitroso-3-amino-phenol**  $C_6H_5O_2N_2 =$



bzw.

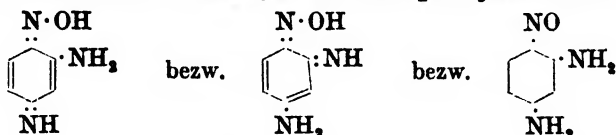


bzw.



*B.* Aus 2-Amino-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1) [4-Nitroso-phenylendiamin-(1.3)] (S. 135) beim Erwärmen mit Natronlauge (BERTELS, *B.* 37, 2278). — Rote Nadeln (aus Wasser). F: ca. 200° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln. Löslich in Säuren und Alkalien. — Liefert mit Zinn und Salzsäure 3.4-Diamino-phenol (Bd. XIII, S. 564).

**2-Amino-p-chinon-imid-(4)-oxim-(1)** bzw. **4-Amino-o-chinon-imid-(2)-oxim-(1)**  
bzw. **4-Nitroso-1,3-diamino-benzol**, **4-Nitroso-phenylendiamin-(1,3)**  $C_6H_6ON_3 =$



**B.** Wird (neben viel Bismarckbraun, Bd. XIII, S. 39) erhalten, wenn man 324 g m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) in 2,5 l Wasser und 444 g 33%iger Salzsäure löst, die Temperatur mit 3 kg Eis auf 0° erniedrigt und eine Lösung von 156 g Natriumnitrit in 600 ccm Wasser auf einmal zusetzt (TÄUBER, WALDER, *B.* 33, 2118; D. R. P. 123375; *C.* 1901 II, 670). — Granatrote Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). F: 210° (T., W.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (T., W.). — Läßt sich durch Wasserstoffsuperoxyd unter Zusatz von etwas Ammoniak zu 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 57) oxydieren (BERTELS, *B.* 37, 2277). Bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure entsteht 1.2.4-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294) (B.; vgl. T., W.). Spaltet beim Erhitzen mit Natronlauge  $\text{NH}_3$  ab (T., W.) unter Bildung von 2-Amino-p-chinon-oxim-(1) [4-Nitroso-3-amino-phenol] (s. o.) (B.). Liefert beim Erwärmen mit Benzaldehyd eine Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{ON}_3$  (s. u.); beim Erwärmen mit Benzaldehyd und verd. Salzsäure entsteht eine Verbindung  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{ON}_3$  (s. u.) (B.). — Hydrochlorid. Rotbraune Nadeln oder fast schwarze Prismen. Leicht löslich (T., W.).

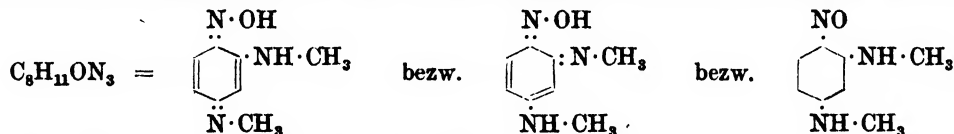
Verbindung  $C_{20}H_{15}ON_3$ , vielleicht  $(C_6H_5 \cdot CH:N)_2C_6H_5 \cdot NO$ . B. Aus 4-Nitrosophenylendiamin-(1.3) beim Erwärmen mit überschüssigem Benzaldehyd (BERTELS, B. 37, 2280). — Schwachgelbes Pulver. F:  $240^\circ$  (Zers.). Liefert beim Erwärmen mit verd. Salzsäure die Verbindung  $C_{15}H_{11}ON_3$  (s. u.).

Verbindung  $C_{15}H_{11}ON_3$ , vielleicht Formel I oder II entsprechend. B. Beim Erwärmen von 4-Nitroso-phenyldiamin-(1.3) mit Benzaldehyd und verd. Salzsäure (B., B. 37, 2280).



Aus der Verbindung  $C_{30}H_{15}ON_3$  (s. o.) beim Erwärmen mit Salzsäure (B.). — Hellbraungelbe Nadeln. Wird bei  $161^\circ$  dunkel und schmilzt bei  $164^\circ$ . Löslich in Wasser und verd. Alkohol. Löslich in Säuren und Alkalien, wird aus der alkal. Lösung durch Kohlendioxyd gefällt.

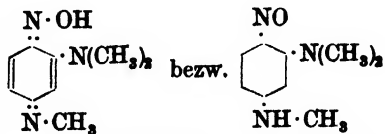
**2-Methylamino-p-chinon-methylimid-(4)-oxim-(1) bzw. 4-Methylamino-o-chinon-methylimid-(2)-oxim-(1) bzw. N,N'-Dimethyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)**



**B.** Beim Behandeln von N,N'-Dinitroso-N,N'-dimethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 53) in Äther mit alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, A. 286, 174). — Stahlblaue, in durchfallendem Lichte rote Krystalle (aus Äther). F: 171°. Schwer löslich in Äther und Benzol mit grüner Farbe, ziemlich leicht in Alkohol mit rotgelber Farbe. — Salzsaures Salz. Hellrote Nadeln.

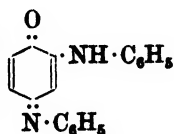
Eine als ein Dimethyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3) aufgefaßte Verbindung findet sich in sehr geringer Menge unter den Produkten der Einw. von Natriumnitrit auf die Lösung von N,N,N'-Trimethyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 40) in verd. Schwefelsäure (O. F., A. 286, 170). — Krystallisiert aus Benzol in stahlblauen, benzolhaltigen Nadeln, aus Äther in roten Nadeln. Sehr schwer löslich in Äther mit grüner Farbe. —  $C_8H_{11}ON$ , +H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Rote Nadeln (aus Wasser).

2-Dimethylamino-p-quinon-methylimid-(4)-oxim-(1) bzw. N<sup>1</sup>.N<sup>2</sup>.N<sup>3</sup>-Trimethyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3) C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>ON<sub>3</sub>, s. nebenstehende Formeln. B. Entsteht neben anderen Verbindungen beim Behandeln der schwefelsauren Lösung von N.N.N'-Trimethyl-m-phenylendiamin mit Natriumnitritlösung (O. F., A. 286, 171). Durch Aufkochen des Hydrochlorids des N'-Nitroso-N.N.N'-trimethyl-m-phenylendiamins (Bd. XIII, S. 53) mit Methylalkohol (F.). — Rote Nadeln (aus Äther oder Ligroin). Krystallisiert aus Benzol in benzolhaltigen, stahlblauen, im durchfallenden Lichte roten Prismen. F: 143°. Schwer löslich in Äther und Ligroin mit grüner Farbe, löslich in Alkohol mit grünstichig rotgelber Farbe; etwas löslich in Wasser. Beim Versetzen

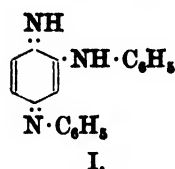


der schwefelsauren Lösung mit Natriumnitritlösung entsteht  $N^1$ -Nitroso- $N^1.N^2.N^3$ -trimethyl-4-nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 58). —  $C_9H_{11}ON_3 + HCl$ . Dunkelrote, derbe Krystalle. —  $C_9H_{11}ON_3 + 2HCl$ . Dunkelrote Nadeln.

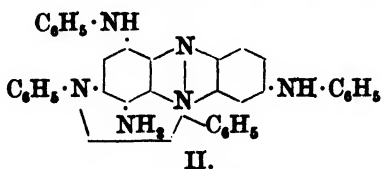
**2-Anilino-p-quinon-anil-(4)**  $C_{16}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer Lösung von 2 g 1-Amino-2,4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) in 500 ccm Wasser + 10 g konz. Salzsäure mit einer Lösung von 2 g Natriumnitrit in 50 g Wasser (O. FISCHER, HEILER, B. 26, 385). — Ziegelrote Warzen (aus Ligroin). F: 125° Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner, in Eisessig mit blauer Farbe.



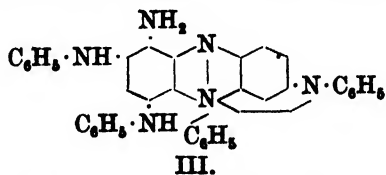
**2-Anilino-p-quinon-imid-(1)-anil-(4)**  $C_{18}H_{16}N_4$ , Formel I. B. Bei  $\frac{1}{4}$  stdg. Schütteln einer Lösung von 1 Tl. 1-Amino-2,4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) in 50 Tln. Äther



I.



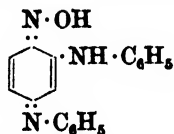
II.



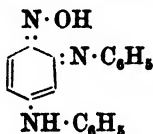
III.

mit 15 Tln. Bleidioxid (O. FISCHER, HEILER, B. 26, 384). — Orangerote Nadeln (aus Petroläther). F: 98°. — Geht beim Erwärmen mit Eisessig in das Phenazinderivat  $C_{20}H_{18}N_4$  (Formel II oder III) (Syst. No. 3767) und 1-Amino-2,4-dianilino-benzol über.

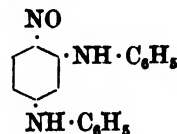
**2-Anilino-p-quinon-anil-(4)-oxim-(1)** bzw. **4-Anilino-o-quinon-anil-(2)-oxim-(1)** bzw. **N.N'-Diphenyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)**  $C_{18}H_{16}ON_3$  =



bzw.

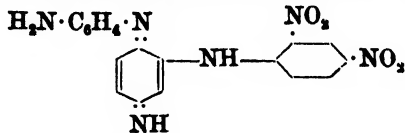


bzw.

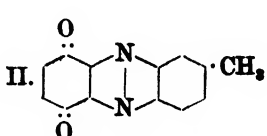
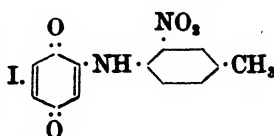


B. Beim Versetzen einer gut gekühlten Lösung von 1 Tl. N.N'-Diphenyl-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 42) und 1 Tl. Isoamylnitrit in 10 Tln. Ätheralkohol mit 1 Tl. alkoh. Salzsäure (O. FISCHER, HEPP, A. 255, 145). — Braunrote Prismen mit blauem Reflex (aus Benzol). F: 153° (O. FISCHER, A. 286, 176). Unlöslich in Alkalien (O. F., H.). Löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe (O. F.). Wird durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Druckrohr auf 130° oder Kochen mit 10%iger Natronlauge nicht verändert (O. F.). Läßt sich durch Zinn + Salzsäure oder Zinkstaub + Essigsäure zu 1-Amino-2,4-dianilino-benzol (Bd. XIII, S. 296) reduzieren (O. F., H.; O. F.). Liefert beim Erhitzen mit 2—3 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 110° Azophenin (S. 140) (O. F., H.). Bei mehrstündigem Erwärmen einer alkoh. Lösung des salzsauren Salzes mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin auf 50—60° entsteht eine bei 160° schmelzende Verbindung  $C_{24}H_{22}N_4$  (O. F.). —  $C_{18}H_{16}ON_3 + HCl$ . Rote Nadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (O. F., H., A. 255, 146).

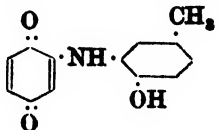
**2-[2,4-Dinitro-anilino]-p-quinon-imid-(4)-[4-amino-anil-(1)]**  $C_{18}H_{14}O_4N_6$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. das Indamin  $C_{18}H_{14}O_4N_6$ , Bd. XIII, S. 71.



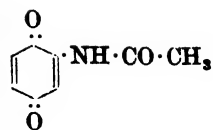
**2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-p-quinon**  $C_{17}H_{16}O_4N_2$ , Formel I. B. Entsteht neben 2,5-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-p-quinon (S. 142) beim Erhitzen von p-Chinon, gelöst in Eisessig, mit 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) (LEICESTER, B. 23, 2795). — Rote Krystallmasse (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei ca. 300°. Alkoholisches Schwefelammonium erzeugt bei 100° im Druckrohr das Phenazinderivat der Formel II (Syst. No. 3595).



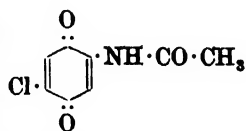
**2-[6-Oxy-3-methyl-anilino]-p-quinon**  $C_{17}H_{16}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 601) und Chinon (ZINKE, HEBBRAND, A. 226, 72). — Schwarz. Löslich in Alkohol und in Alkalien.



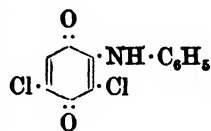
**2-Acetamino-p-chinon**  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Natriumdichromat und verd. Schwefelsäure auf 2,4-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 551) (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* 31, 2400). Durch Einw. von schwefelsaurer Chromsäurelösung auf 3,4-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 565) (K., GAUHE, *B.* 31, 2404). — Rotgelbe Prismen (aus Benzol). *F.*: 142° (K., B.). Leicht löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln (K., B.).



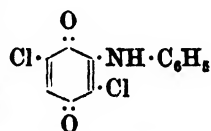
**5-Chlor-2-acetamino-p-chinon**  $C_8H_6O_2NCl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. schwefelsaurer Chromsäurelösung auf das nicht näher beschriebene 5-Chlor-2-acetamino-hydrochinon, welches durch kurze Einw. von konz. Salzsäure auf 2-Acetamino-p-chinon (s. o.) in Eisessig entsteht (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* 31, 2402). — Goldgelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 174—175°. Schwer löslich in kaltem Wasser. Bei der Einw. von Anilin in Alkohol entsteht 2-Anilino-5-acetamino-p-chinon (S. 142).



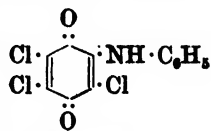
**3,5-Dichlor-2-anilino-p-chinon**  $C_{12}H_7O_2NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt die Lösung von 1 Tl. 2,6-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 633) in 15—20 Tln. Alkohol mit 0,3—0,4 Tln. konz. Salzsäure und dann mit 0,25 Tln. Anilin, filtriert von ausgeschiedenem 3-Chlor-2,5-dianilino-p-chinon (S. 143) ab und fällt das Filtrat mit Wasser (NIEMEYER, *A.* 228, 335). — Blauviolette, metallglänzende Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser und Benzin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Leicht löslich in verd. Natronlauge mit tiefblauer Farbe.



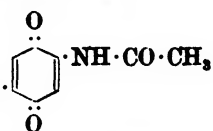
**3,6-Dichlor-2-anilino-p-chinon**  $C_{12}H_7O_2NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 1 Tl. 2,5-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 632) in 40 Tln. heißer Essigsäure, läßt etwas erkalten und fügt 0,4—0,5 Tle. konz. Salzsäure und ebensoviel Anilin hinzu; beim Stehen scheidet sich etwas 3,6-Dichlor-2,5-dianilino-p-chinon ab, das man abfiltriert; das Filtrat wird mit Wasser gefällt und der Niederschlag aus verd. Alkohol umkrystallisiert (N., *A.* 228, 332). — Blaue Blättchen. *F.*: 180°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit tief indigoblauer Farbe. — Beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung entsteht 3,6-Dichlor-2,5-dianilino-p-chinon.



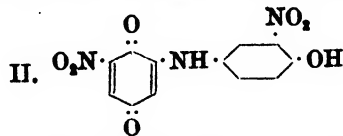
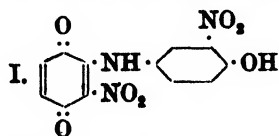
**3,5,6-Trichlor-2-anilino-p-chinon**  $C_{12}H_5O_2NCl_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Trichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 634) und wenig Anilin in essigsaurer Lösung in Gegenwart von wenig Salzsäure (N., *A.* 228, 337). — Blaue Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol. Zersetzt sich gegen 200°. Liefert beim Erwärmen mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung 3,6-Dichlor-2,5-dianilino-p-chinon (S. 144).



**5-Brom-2-acetamino-p-chinon**  $C_8H_6O_2NBr$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von konz. Bromwasserstoffsäure auf 2-Acetamino-p-chinon in Eisessig und Behandlung des entstandenen nicht näher beschriebenen 5-Brom-2-acetamino-hydrochinons mit Br. schwefelsaurer Chromsäurelösung (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* 31, 2402). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). *F.*: 183—185°. Fast unlöslich in Wasser. Gibt mit Anilin in alkoh. Lösung 2-Anilino-5-acetamino-p-chinon (S. 142).



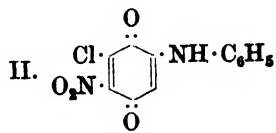
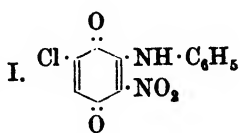
**3 oder 6-Nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon**  $C_{12}H_7O_5N_3$ , Formel I oder II. *B.* Durch Oxydation von 2-Nitro-4-amino-phenol (Bd. XIII, S. 520) in wäbr. Lösung mit Chromsäuregemisch unterhalb 25° (FRIEDLÄNDER, *B.* 28, 1387; KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* 32, 1067). — Goldgelbe Kryställchen (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen 206°; sehr wenig löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, schwer in Äther und Benzol, leicht in Alkohol;



löslich in Alkalien mit braunvioletter Farbe (F.). — Wird bei der Einw. von rauchender Salzsäure in Eisessig in ein Hydrochinonderivat  $O_2N \cdot C_6H_4Cl(OH) \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot OH$  (dunkelrote Tafeln) übergeführt, das bei der Oxydation ein  $\alpha$ -Chlor-3 oder 6-nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon (S. 138) liefert (K., I.). Liefert bei der Einw. von Anilin in Alkohol 2-Nitro-4-amino-phenol und 3-Nitro-2,5-dianilino-p-chinon (S. 145) (K., I.; vgl. F.).

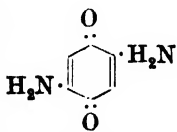
**6-Chlor-3 oder 5-nitro-2-anilino-p-chinon**  $C_{12}H_7O_4N_2Cl$ , Formel I oder II.

*B.* Beim Erwärmen von 3,5-Dichlor-2-nitro-p-chinon (Bd. VII, S. 644) mit Anilin in 85%igem Alkohol im Wasserbade (GUARESCHI, DACCOMO, *B.* 18, 1172). — Tafeln (aus Alkohol). F: 206—208°.

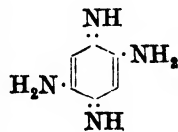


**x-Chlor-3 oder 6-nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon**  $C_{12}H_7O_7N_3Cl = HO \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl(NO_2)(:O)_2$ . *B.* Durch Oxydation des aus dem 3 oder 6-Nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon (S. 137) mit rauchender Salzsäure in Eisessig entstehenden gechlorten Hydrochinonderivates  $O_2N \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot OH$  (dunkelrote Tafeln) mit Chromsäure in Eisessig (KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* 32, 1070). — Bronze-glänzende Blätter oder dunkelbraunrote Krystalle (aus Eisessig). Unlöslich in Wasser, etwas löslich in Alkohol.

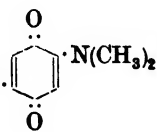
**2,5-Diamino-p-chinon**  $C_6H_4O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Oxydation von 2,5-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 554) in wenig Eisessig mit konz. Natriumdichromatlösung unter Eiskühlung und Verseifen des entstandenen 2,5-Bis-acetamino-p-chinons (S. 142) mit Schwefelsäure (KEHRMANN, BERTSCH, *B.* 30, 2100). — Violett schimmerndes, krystallinisches Pulver. Zersetzt sich bei 325—330°. Sehr wenig löslich in Wasser und den üblichen organischen Lösungsmitteln. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. Die gelblichrote Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von Wasser hellviolett, beim Erhitzen hellgelb. Die Salze werden durch Wasser zerlegt.



**2,5-Diamino-p-chinon-diimid**  $C_8H_8N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von salzsaurem 1,2,4,5-Tetraaminobenzol (Bd. XIII, S. 337) mit Eisenchlorid scheidet sich das Hydrochlorid aus (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 20, 335). Das Nitrat wird erhalten, wenn man die Lösung von 1 Tl. salzsaurem 1,2,4,5-Tetraaminobenzol in 15 Tln. Wasser mit 2 Tln. gewöhnlicher Salpetersäure und dann mit überschüssigem Eisenchlorid versetzt (N., *B.* 20, 2115). Die freie Base wird aus den Salzen durch Soda abgeschieden (N., H.). — Braune Nadeln. — Wird durch Reduktionsmittel in 1,2,4,5-Tetraamino-benzol zurück verwandelt (N., H.). Beim Eintragen des Nitrats in konz. Schwefelsäure entsteht 3,6-Dinitro-2,5-diamino-p-chinon (S. 145) (N.). Beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120° entsteht Azophenin (S. 140) (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 258). —  $C_8H_8N_4 + 2HCl$ . Braunschillernde Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe (N., H.). —  $C_8H_8N_4 + 2HNO_3$ . Grüne Nadeln (N.).



**2,5-Bis-dimethylamino-p-chinon**  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Stehenlassen von p-Chinon (Bd. VII, S. 609) mit 10%iger wäßr. Dimethylaminlösung (MYLIUS, *B.* 18, 467). Beim Vermischen von p-Chinon oder besser von 2-Chlor-p-chinon  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot O$  (Bd. VII, S. 630) mit etwas überschüssigem Dimethylamin in alkoh. Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, *B.* 23, 905). — Rote Tafeln (aus Alkohol). F: 173—174° (M.). Beim Schütteln mit kalter, verdünnter Salzsäure entsteht 5-Dimethylamino-2-oxy-p-chinon (Syst. No. 1878); beim Erhitzen mit verd. Kalilauge entsteht 2,5-Dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 377) (K.).



**2-Amino-5-anilino-p-chinon**  $C_{15}H_{10}O_2N_2 = (H_2N)(C_6H_5 \cdot NH)C_6H_3(:O)_2$ . *B.* Man reduziert 2-Anilino-5-acetamino-p-chinon (S. 142) mit Zinnchlorür + Salzsäure in alkoh. Lösung, löst das ausfallende, nicht näher beschriebene salzsaure 2-Amino-5-anilino-hydrochinon in viel Wasser, übersättigt mit Ammoniak und schüttelt bei Luftzutritt (KEHRMANN, BAHATRIAN, *B.* 31, 2401). — Violettbraune Blättchen (aus Eisessig). F: 280—282°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. Beim Erhitzen mit verd. Natronlauge entstehen 5-Anilino-2-oxy-p-chinon (Syst. No. 1878) und 2,5-Dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 377).

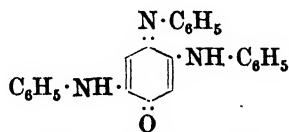
**2,5-Dianilino-p-chinon**  $C_{18}H_{14}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_3(:O)_2$ . *B.* Entsteht beim Kochen von p-Chinon mit Anilin und Alkohol, neben Hydrochinon (A. W. HOFMANN, *J.* 1863, 415) und einer braunroten, in Alkohol löslichen, in konz. Schwefelsäure mit dunkelvioletter Farbe löslichen Verbindung (KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 178). Neben 2,5-Dianilino-p-chinonmonoanil (S. 139) bei kurzem Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. p-Chinon in 20 Tln. Eisessig mit 2 Tln. Anilin im Wasserbade (ZINCKE, v. HAGEN, *B.* 18, 787). Beim Behandeln von Phenochinon (Bd. VII, S. 615) mit Anilin, neben Phenol (WICHELHAUS, *B.* 5, 851). Beim Erwärmen von 2-Chlor-p-chinon (Bd. VII, S. 630) mit einer alkoholischen oder essigsäuren Anilinlösung



(NIEMEYER, A. 228, 331). Beim Erhitzen von 2.5-Dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 377) mit Anilin (NIETZKI, SCHMIDT, B. 22, 1655). Bei längerem Kochen von 1 Tln. Azophenin (S. 140) mit 100 Tln. Alkohol und 5 Tln. Schwefelsäure (60° Bé) (O. FISCHER, HEPP, B. 20, 2483; 21, 2618). — Rotbraune, metallglänzende Schuppen. Löst sich in sehr viel heißem Eisessig oder Anilin und krystallisiert daraus in bläulichvioletten Blättchen (HEBE Brand, ZINCKE, B. 16, 1556). Nicht schmelzbar; sublimiert unzersetzt (HE., Z.). Fast unlöslich in kaltem Alkohol (HE., Z.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe (K., SCH., A. 210, 179). — Wird beim Kochen mit Zinnchlorür reduziert (K., SCH.). Beim Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man zuerst Azophenin und dann, bei 170°, Indulin (O. F. HEPP, B. 21, 683).

**2.5-Bis-[2-nitro-anilino]-p-chinon**  $C_{18}H_{12}O_6N_4 = (O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_2(=O)_2$ . B. Bei 2-stdg. gelindem Sieden einer Lösung von 3 Tln. p-Chinon in Eisessig mit 2,5 Tln. 2-Nitro-anilin (LEICESTER, B. 23, 2794). — Rote Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 305°. Beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium unter Druck auf 100° entsteht eine Verbindung, die an der Luft in ein Fluorindinderivat  $C_{18}H_{10}O_2N_4$  (Syst. No. 4148) übergeht.

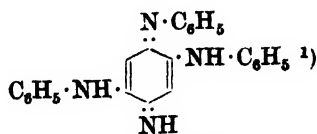
**2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil**  $C_{24}H_{19}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim längeren Erhitzen von Anilin mit Wasserstoffsuperoxyd und verd. Essigsäure im Wasserbade, neben Azobenzol (SCHUNCK, MARCHELEWSKI, B. 25, 3575). Bei der Oxydation von Anilin in essigsaurer Lösung mit Natriumsuperoxyd, neben etwas Azobenzol (O. FISCHER, TROST, B. 26, 3083). Bei 2-stdg. Erwärmen einer Lösung von 20 g Anilin in 125 ccm Eisessig und 150 ccm Wasser mit einer Lösung von 12,5 g Kaliumbromat in 350 ccm Wasser im Wasserbade, neben etwas 2.5-Dianilino-p-chinon (OSTROGOVICH, SILBERMANN, Bulet. 16, 128; C. 1908 I, 266). Bei mehrstündigem Kochen von 2 Tln. Anilin mit 1 Tl. 2-Nitro-phenol und 10–20 Tln. 50%iger Essigsäure, neben kleinen Mengen 2.5-Dianilino-p-chinon (O. FISCHER, HEPP, A. 262, 247). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung von 4-Nitro-phenol in einer Mischung von 2 Tln. Anilin + 1 Tl. Salzsäure (D: 1,19) (LÖB, Z. El. Ch. 6, 442; vgl. D. R. P. 116336; C. 1901 I, 75). Bei kurzem Erwärmen einer Lösung von o-Chinon in Chloroform mit Anilin (JACKSON, KOCH, B. 31, 1459; Am. 26, 33). Bei kurzem Erwärmen einer Lösung von 1 Tl. p-Chinon in 20 Tln. Eisessig mit 2 Tln. Anilin im Wasserbade, neben 2.5-Dianilino-p-chinon (ZINCKE, v. HAGEN, B. 18, 787). Beim Erwärmen von 1 Tl. p-Chinon-monoanil (Bd. XII, S. 206) mit 15–20 Tln. Anilin auf 100°, neben 4-Oxy-diphenylamin (BANDROWSKI, M. 9, 415). Aus Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) und Anilin in Alkohol, neben anderen Produkten (JACKSON, MAC LAURIN, B. 38, 4104; Am. 37, 18). Aus Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) und Anilin in Alkohol, neben anderen Produkten (J., PORTER, B. 35, 3851; Am. 30, 534). Aus 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (S. 143) beim Behandeln der äther. Lösung mit Schwefeldioxyd oder bei 3–4-tägigem Kochen mit Anilin und Alkohol (J., MAC L., B. 38, 4104; Am. 37, 8, 18). Aus 3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (S. 145) beim Behandeln mit einer äther. Lösung von Schwefeldioxyd oder bei mehrstündigem Kochen mit Anilin in Alkohol (J., P., B. 35, 3851, 3852; Am. 30, 534). Beim Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) mit Anilin in Alkohol (J., MAC L., B. 38, 4104; Am. 37, 9, 18). Beim Kochen von 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) mit Anilin in Alkohol (J., P., B. 35, 3851; Am. 30, 534). Durch Erhitzen von 2-Oxy-p-chinon-anil-(4)-oxim-(1) [4-Nitroso-3-oxy-diphenylamin] (Bd. XII, S. 222) mit 4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 100° (KÖHLER, B. 21, 910; vgl. O. FISCHER, HEPP, A. 262, 249). Neben Azophenin (S. 140) und wenig 5-Anilino-2-oxy-benzoesäure (Syst. No. 1911) bei gelindem Erwärmen der aus 5-Amino-2-oxy-benzoesäure erhältlichen Diazoverbindung mit Anilin (DIERBACH, A. 273, 118). — Braunrote Nadeln. F: 202–203° (Z., v. HA.; J., P.). Schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin (O. F., HE., A. 262, 248), leicht löslich in Aceton (Os., Sr.). Ist eine schwache Base (Z., v. HA.), unlöslich in wäßr. Säuren (O. F., HE.), löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe (Z., v. HA.). Unlöslich in wäßr. Alkalien, löslich in alkoh. Kalilauge mit gelbroter Farbe (O. F., HE.). — Wird beim Erwärmen mit Alkoholen und konz. Schwefelsäure in Äther des 5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anils-(1) (Syst. No. 1878) übergeführt (Z., v. HA.; vgl. KEHRMANN, B. 23, 902). Liefert beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge eine Verbindung  $C_{24}H_{14}O_2N_3$  (s. u.) (Z., v. HA.). Bei längerem Erhitzen mit Anilin auf 180–200° entsteht Azophenin (J., P.). Durch Schmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin erhält man einen blauen Indulinfarbstoff (Os., Sr.).



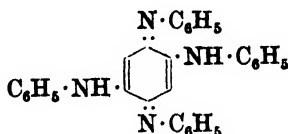
Verbindung  $C_{24}H_{14}O_2N_3$ . B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge (10 Tle. Alkohol + 2 Tle. 33%iger Kalilauge) auf 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil im Wasserbade (ZINCKE, v. HAGEN, B. 18, 789). — Rote Nadeln. F: 191–192°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. Bildet mit Basen Salze.



**2.5-Dianilino-p-quinon-imid-anil**  $C_{24}H_{20}N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation neutraler wäßriger Anilinsalzlösungen mit Bleidioxid oder Mangandioxid, neben Azophenin und etwas Azobenzol (BÖRNSTEIN, *B.* 34, 1268). — Rote Prismen (aus Aceton). F: 167°. Leicht löslich in Benzol, Essigester, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aceton und Äther, schwer in Alkohol. Gibt mit konz. Schwefelsäure eine rote Lösung, die bei Siedetemperatur violettblau wird und beim Verdünnen mit Wasser rote Fluoreszenz zeigt. — Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin oder Zinkchlorid Azophenin (s. u.).



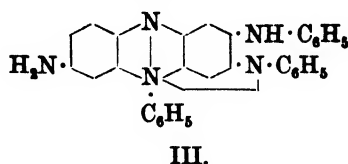
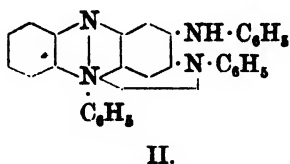
**2.5-Dianilino-p-quinon-dianil, Azophenin**  $C_{30}H_{24}N_4$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 681; HEWITT, STEVENSON, *B.* 31, 1789. — *B.* Durch Versetzen einer Lösung von 8 g Anilin in 50 ccm Eisessig und 50 ccm Wasser mit einer Lösung von 2,5 g Kaliumjodat in 25 ccm Wasser und Erwärmen des Gemisches im Wasserbade (OSTROGOVICH, SILBERMANN, *C.* 1908 I, 266). Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Anilin und salzsaurem Anilin bei 70–90°, neben Indulinen (SZARVASY, *Soc.* 77, 212). Neben 2.5-Dianilino-p-quinon-imid-anil (s. o.) und etwas Azobenzol bei der Oxydation neutraler Anilinsalzlösungen (1 Tl. Anilinsalz in 5–10 Tln. Wasser) mit Bleidioxid oder Mangandioxid (BÖRNSTEIN, *B.* 34, 1268). Beim Erhitzen von 10 Tln. N-Nitroso-diphenylamin (Bd. XII, S. 580) mit 200 Tln. Anilin und 10 Tln. salzsaurem Anilin auf 120–125° (WITT, *B.* 10, 1311). Beim Stehenlassen einer Lösung von 3,5 g p-Chinon-bis-chlorimid (Bd. VII, S. 621) in 35 ccm Benzol mit 11 g Anilin (SCHAPOSCHNIKOW, *C.* 1907 II, 1504). Neben 4-Oxyazobenzol (Syst. No. 2112) beim Erwärmen von p-Chinon-monoxim [4-Nitroso-phenol] (Bd. VII, S. 622) mit 3 Tln. Anilinacetat auf 100° (KIMICH, *B.* 8, 1028). Neben 4-Aminoazobenzol (Syst. No. 2172) und p-Phenylendiamin bei 24-stdg. Erhitzen von 4-Nitroso-phenol mit salzsaurem Anilin auf 100° (WITT, THOMAS, *Soc.* 43, 115). Beim Erhitzen von p-Chinon-imid-oxim [4-Nitroso-anilin] (Bd. VII, S. 625) mit 5 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 80–100° (O. FISCHER, HEPP, *B.* 21, 686). Beim Erhitzen von p-Chinon-methylimid-oxim [4-Nitroso-methylanilin] (Bd. VII, S. 626) oder p-Chinon-äthylimid-oxim [4-Nitroso-äthylanilin] (Bd. VII, S. 626) mit 1 Tl. salzsaurem Anilin und 4–5 Tln. Anilin (O. F., H., *B.* 20, 2480). Beim Erwärmen von 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) (oder 4-Nitroso-diäthylanilin) mit überschüssigem Anilin in Eisessig auf 80°, neben N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (W., *B.* 20, 1539; vgl. KIMICH, *B.* 8, 1032). Neben 4-Amino-diphenylamin beim Erwärmen von 100 g p-Chinon-anil-oxim [4-Nitroso-diphenylamin] (Bd. XII, S. 207) mit 100 g salzsaurem Anilin und 400 g Anilin auf 60–70° (O. F., H., *B.* 20, 2480; IKUTA, *A.* 243, 285). Beim Erhitzen von 1 Tl. 2-Anilino-p-quinon-anil-(4)-oxim-(1) [N,N'-Diphenyl-4-nitroso-phenylendiamin-(1.3)] (S. 136) mit 1 Tl. salzsaurem Anilin und 2–3 Tln. Anilin auf 110° (O. F., H., *A.* 255, 146). Beim Erhitzen von 1 g 2-Methoxy-p-quinon-methylimid-(1)-oxim-(4) (Bd. VIII, S. 237) mit 1 g salzsaurem Anilin und 4 g Anilin im Wasserbade (BEST, *A.* 255, 180). Neben N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 80), beim Erwärmen von 1 Tl. p-Chinon-dianil (Bd. XII, S. 207) mit 15–20 Tln. Anilin auf 110° (BANDROWSKI, *M.* 9, 417). Beim Erhitzen von 2.5-Diamino-p-quinon-diimid (S. 138) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 120° (O. F., H., *A.* 256, 258). Durch Erhitzen von 2.5-Dianilino-p-quinon (S. 138) mit Anilin und salzsaurem Anilin bis zum Beginn der Blaufärbung (O. F., H., *B.* 21, 683). Bei längerem Erhitzen von 2.5-Dianilino-p-quinon-monoanil (S. 139) mit Anilin auf 180–200° (JACKSON, PORTER, *Am.* 30, 521). Bei 24-stdg. Erhitzen von 2 Tln. 4-Aminoazobenzol (Syst. No. 2172) mit 4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 80–90°, neben p-Phenylendiamin (W., *B.* 20, 1539; vgl. W., THOMAS, *Soc.* 43, 114). Beim Erhitzen von 4-Anilinoazobenzol (Syst. No. 2172) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 80–90° (W., *B.* 20, 1539). Beim Erhitzen von salzsaurem 2.4-Diaminoazobenzol (Chrysoidin, Syst. No. 2183) mit Anilin im Wasserbade (W., *B.* 20, 1539). — *Darst.* Man erhitzt 100 g 4-Nitroso-diphenylamin mit 500 g Anilin und 100 g salzsaurem Anilin 8–10 Stdn. im Wasserbade; die ausgeschiedenen Krystalle werden nacheinander mit Wasser, verd. Alkohol und absol. Alkohol gewaschen und aus Toluol umkrystallisiert (O. F., H., *B.* 20, 2480).



Gratrote Blättchen oder Nadeln (aus Anilin oder Benzol). Monoklin (LEHMANN, *Z. Kr.* 6, 581; *J.* 1882, 369). F: 236–237° (W., TH., *Soc.* 43, 114; Os., *Sl.*, *C.* 1908 I, 266), 240° (SCHA., *C.* 1907 II, 1504), 246° (Bö., *B.* 34, 1271). Unlöslich in Alkohol, Äther (Kl., *B.* 8, 1028) und in kaltem Benzol (SCHA., *C.* 1907 II, 1504), löslich in Chloroform (Kl.). Unlöslich in Alkalien (Kl.). Färbt sich mit heißer Salzsäure violett, ohne sich zu lösen (W., *B.* 10,

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlustermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von MAJIMA, AOKI (*B.* 44, 3080), GOLDSCHMIDT (*B.* 53, 34) und GOLDSCHMIDT, WURZSCHMIDT (*B.* 55, 3221).

1311). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei 300° plötzlich himmelblau wird; die Lösung zeigt nach Verdünnen mit Wasser karminrote Fluorescenz (W., Th. Soc. 43, 115). — Azophenin zerfällt bei 3-stdg. Erhitzen auf 360° unter Bildung von Anilin, N,N'-Diphenyl-fluorindin (Syst. No. 4030) und eines Indulinfarbstoffs (W., B. 20, 1540; vgl. O. F., H., B. 28, 2789). Diphenylfluorindin entsteht auch beim Kochen der Lösung von Azophenin in Nitrobenzol mit Quecksilberoxyd (O. F., H., B. 28, 301). Beim Erhitzen von Azophenin mit Salzsäure auf 160° erhält man neben anderen Produkten Anilinophenylaposafranin (Formel II) (Syst. No. 3745) (O. F., H., A. 256, 261; 262, 259; vgl. O. F., H., B. 28, 2288; 29, 368). Azophenin wird von alkoh. Schwefelammonium im Druckrohr bei 130–140° zu 1.2.4.5-Tetraanilino-benzol (Bd. XIII, S. 337) reduziert (O. F., H., B. 20, 2482). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben anderen Produkten Anilin.



p-Phenylendiamin (W., Th., Soc. 43, 115). Beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Gegenwart von Eisessig entsteht 2.4-Dianilino-phenol (Bd. XIII, S. 551) (O. F., H., A. 266, 260). Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure bei 100° entsteht eine in violetten Nadeln krystallisierende Sulfonsäure, die beim Erhitzen ihrer schwefelsauren Lösung auf 300° eine Sulfonsäure des N,N'-Diphenyl-fluorindins liefert (W., B. 20, 1540). — Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Azophenin mit 100 Tln. Alkohol und 5 Tln. Schwefelsäure (60° B<sub>e</sub>) auf höchstens 70° entsteht 5-Anilino-2-äthoxy-p-chinon-anil-(1) (Syst. No. 1878) (O. F., H., B. 21, 676). Bei längerem Kochen von Azophenin mit 100 Tln. Alkohol und 5 Tln. Schwefelsäure (60° B<sub>e</sub>) erfolgt Zerfall in Anilin und 2.5-Dianilino-p-chinon (O. F., H., B. 20, 2483; 21, 2618). Gibt kein Acetylderivat (W., B. 20, 1540). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin Farbstoffe der Indulingruppe (W., Th., Soc. 43, 116; W., B. 20, 1539, 1540; O. F., H., B. 20, 2484). Beim Erhitzen der alkoh. Lösung äquimolekularer Mengen Azophenin und p-Phenylendiamin im geschlossenen Gefäß auf 165° entstehen Anilinophenylaposafranin (Formel III) (Syst. No. 3766) und Anilin (BARBIER, SISLEY, C. r. 145, 1186; Bl. [4] 3, 148). Ersteres wurde auch beim Erhitzen von Azophenin mit salzsaurem p-Phenylendiamin, Anilin und Alkohol im Druckrohr auf 140° erhalten (O. F., H., A. 266, 195; vgl. O. F., H., B. 28, 2289; 29, 368). Zur Bildung wasserlöslicher Induline durch Erhitzen von Azophenin mit p-Phenylendiamin in Gegenwart von Benzoesäure oder von salzsaurem p-Phenylendiamin vgl. DAHL & Co., D. R. P. 43088; *Frdl.* 2, 195. Herstellung graublauer wasserlöslicher Farbstoffe durch Erhitzen von Azophenin mit salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in Eisessig: Farbwerk Griesheim, D. R. P. 55229; *Frdl.* 2, 213.

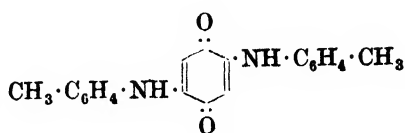
**2.5-Dianilino-p-chinon-anil-[4-chlor-anil]**, Chlorazophenin  $C_{30}H_{23}N_4Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_4 : (N \cdot C_6H_5) : (N \cdot C_6H_4Cl)$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei 2–3-stdg. Erwärmen von 2 Tln. p-Chinon-[4-chlor-anil]-oxim (4-Chlor-4'-nitroso-diphenylamin) (Bd. XII, S. 610) mit 6 Tln. Anilin und 1,1 Tln. salzsaurem Anilin auf 70–80° (O. FISCHER, HEPP, B. 20, 2481; 21, 682; IKUTA, A. 243, 289). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 230° (O. F., H.; I.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Äther, leichter in Benzol und Toluol (I.).

**2.5-Dianilino-p-chinon-anil-p-tolyimid**, Methylazophenin  $C_{31}H_{25}N_4 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_4 : (N \cdot C_6H_5) : (N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)$  bzw. desmotrope Formen. B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. p-Chinon-p-tolyimid-oxim (4'-Nitroso-4-methyl-diphenylamin) (Bd. XII, S. 913) mit 4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf dem Wasserbade; man kocht die Schmelze mit verd. Alkohol aus und krystallisiert den Rückstand aus Xylol um (REICHOLD, A. 255, 166). — Rote Blättchen (aus Xylol). F: 230°.

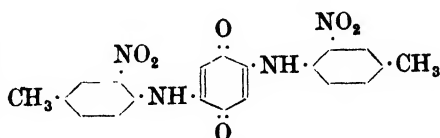
**2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-p-chinon-anil-[4-chlor-anil]**, Trichlorazophenin  $C_{30}H_{21}N_4Cl_3 = C_6H_4Cl \cdot NH)_2C_6H_3 : (N \cdot C_6H_5) : (N \cdot C_6H_4Cl)$  bzw. desmotrope Formen. B. Man erwärmt auf dem Wasserbad 1 Tl. salzsaures 4-Chlor-anilin mit 5 Tln. 4-Chlor-anilin auf 70° und fügt in kleinen Anteilen 1 Tl. p-Chinon-anil-oxim (4-Nitroso-diphenylamin) (Bd. XII, S. 207) hinzu; nach einer Stunde verdünnt man stark mit Alkohol und läßt stehen; das mit Wasser ausgekochte Rohprodukt löst man in heißem Toluol, leitet etwas Ammoniak ein und filtriert in siedenden Alkohol (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 677). — Braunrote Prismen. F: 246°.

**2.5-Bis-[4-chlor-anilino]-p-chinon-bis-[4-chlor-anil]**, Tetrachlorazophenin  $C_{30}H_{19}N_4Cl_4 = (C_6H_4Cl \cdot NH)_2C_6H_3 : (N \cdot C_6H_4Cl)_2$ . B. Aus 4-Chlor-anilin und p-Chinon-monoxim (4-Nitroso-phenol) (Bd. XII, S. 622) (O. F., H., B. 21, 678). — Rote Prismen (aus Xylol). F: 265°. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Benzol.

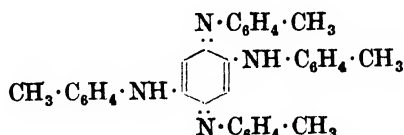
**2.5-Di-p-toluidino-p-chinon**  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5-Di-p-toluidino-p-chinon-bis-p-tolylimid (s. u.) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (60° B $\phi$ ) (O. FISCHER, HEPP, A. 262, 250). — Rote Nadeln (aus Methylalkohol).



**2.5-Bis-[2-nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon**  $C_{20}H_{16}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon (S. 136) bei der Einw. von p-Chinon auf 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in Eisessig (LEICESTER, B. 23, 2795). — Bronzefarbene Blättchen. Zersetzt sich bei 140°. In Alkohol viel schwerer löslich als 2-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-p-chinon.



**2.5-Di-p-toluidino-p-chinon-bis-p-tolylimid**  $C_{34}H_{32}N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben 4'-Oxy-4-methyl-azobenzol (Syst. No. 2112) beim Erwärmen von p-Chinon-monoxim [4-Nitroso-phenol] (Bd. VII, S. 622) mit essigsäurem p-Toluidin (KIMICH, B. 8, 1031; vgl. O. FISCHER, HEPP, A. 262, 250). Aus p-Chinon-anil-oxim [4-Nitroso-diphenylamin] (Bd. XII, S. 207) und p-Toluidin (O. FISCHER, HEPP, B. 20, 2480; IKUTA, A. 243, 286). — Rote Blättchen (aus Chloroform). F: 249° (O. F., H., B. 20, 2480), 249—250° (K.), 238° (I.). Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung wird beim Erhitzen blau, dann blaugrün (K.). Zerfällt beim Kochen mit Methylalkohol + Schwefelsäure (60° B $\phi$ ) in p-Toluidin und 2.5-Di-p-toluidino-p-chinon (s. o.) (O. F., H., A. 262, 250).

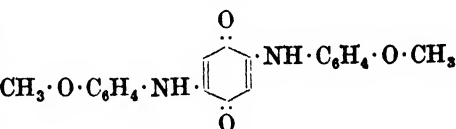


**2.5-Bis-[2-methoxy-anilino]-p-chinon,**

**2.5-Di-o-anisidino-p-chinon**  $C_{20}H_{18}O_4N_2$ ,

s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Hydrochinon beim Behandeln von p-Chinon mit 2-Amino-phenol-methyläther (Bd. XIII, S. 358) (ZINCKE, HEBBRAND, A. 226, 69). — Rotviolette

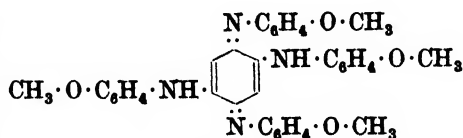
Nadeln. F: 230°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.



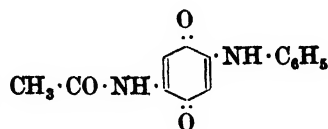
**2.5-Bis-[4-oxy-anilino]-p-chinon**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = (HO-C_6H_4-NH)_2C_6H_2(O)_2$ . *B.* Beim Vermischen der heißen wässrigen Lösungen von p-Chinon und salzsäurem 4-Amino-phenol; der erhaltene Niederschlag wird mit heißem Alkohol gewaschen, in heißem Alkohol mit etwas Natronlauge gelöst und durch Essigsäure gefällt (Z., H., A. 226, 70). — Violettbraune Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 290°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnten Alkalien.

**2.5-Bis-[4-methoxy-anilino]-p-chinon-bis-[4-methoxy-anil], 2.5-Di-p-anisidino-p-chinon-bis-[4-methoxy-anil]**  $C_{34}H_{32}O_6N_4$ ,

s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4,4'-Dimethoxy-diazoaminobenzol (Syst. No. 2234) beim Versuche der Umlagerung zu einer Aminoazoverbindung durch Erwärmen mit p-Anisidin und salzsäurem p-Anisidin (BUSCH, BERGMANN, Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie 4, 113; C. 1905 I, 1105). — Rote Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 242°. Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, etwas leichter in Benzol und Chloroform. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett.

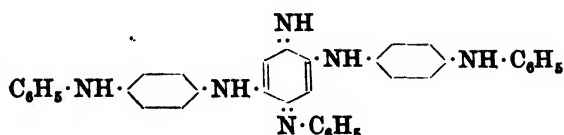


**2-Anilino-5-acetamino-p-chinon**  $C_{14}H_{12}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Zufügen von Anilin zur alkoh. Lösung von 2-Acetamino-p-chinon (S. 137) oder von 5-Chlor-bezw. 5-Brom-2-acetamino-p-chinon (S. 137) (KEHRMANN, BAHATRIAN, B. 31, 2400, 2402). — Fast schwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 278—280° (Zers.). Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.



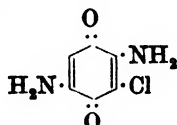
**2.5-Bis-acetamino-p-chinon**  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (CH_3\cdot CO\cdot NH)_2C_6H_2(O)_2$ . *B.* Bei der Oxydation von 2.5-Bis-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 554) mit Natriumdichromat in Essigsäure (KEHRMANN, BERTSCH, B. 30, 2099). — Strohgelbe Nadeln (aus Eisessig). Färbt sich gegen 300° dunkel und sublimiert zum Teil, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Eisessig. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich auf Zusatz von Wasser gelblichblutrot.

**2.5-Bis-[4-anilino-anilino]-p-chinon-imid-anil**  $C_{36}H_{30}N_6$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von Salzsäure auf p-Chinon-imid-anil (Bd. XII, S. 207) und überschüssiges 4-Amino-diphenylamin in Methylalkohol



(WILLSTÄTTER, KUBLI, *B.* 42, 4144). — Grünglänzende braune Blättchen (aus Naphthalin); rhombenförmige Täfelchen (aus Xylol mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallxylol). *F.*: 217—218° (korr.). Wird beim Schmelzen zum Teil unlöslich. Ziemlich leicht löslich in Aceton und Anilin, löslich in heißem Äther, Benzol und Chloroform mit braunstichig roter Farbe, unlöslich in Ligroin, löslich in Eisessig und m-Kresol mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure rötlichbraun, bei gelindem Erwärmen tiefblau. — Gibt mit Bleidioxid + Schwefelsäure p-Chinon in einer Ausbeute, welche etwa der Bildung von  $5C_6H_4O_2$  aus  $C_{36}H_{30}N_6$  entspricht. Wird von Zinnchlorür zu einer Leukobase reduziert. —  $C_{36}H_{30}N_6 + HCl$ . Blaues Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton mit blauer Farbe. —  $C_{36}H_{30}N_6 + 2HCl$ . Grünes Pulver. Löslich in Alkohol und Aceton mit blaugrüner Farbe.

**3-Chlor-2.5-diamino-p-chinon**  $C_6H_5O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon-diimid, Bd. VIII, S. 379.

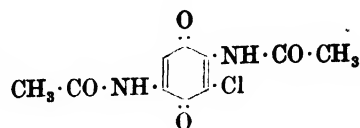


**3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon**  $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HCl(:O)_2$ . *B.* Bei der Einw. von überschüssigem Anilin auf eine Lösung von 2.6-Dichlor-p-chinon (Bd. VII, S. 633) in Alkohol oder Essigsäure (NIEMEYER, *A.* 228, 336). Bei kurzem Erhitzen von 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon (Bd. VIII, S. 378) mit alkoh. Anilin (KEHRMANN, *B.* 23, 899). Beim Aufkochen einer Lösung von 1 Tl. 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil (*F.*: 195°) in 10 Tln. rauchender Salzsäure und dem gleichen Volumen Alkohol (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 431; KEHRMANN, Privatmitteilung). — Braune Schuppen. *F.*: 262° (N.). Sehr schwer löslich in Alkohol und Benzol, etwas leichter in heißer Essigsäure (N.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (N.; K., *B.* 23, 900). — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelsäure 3-Chlor-2.5-dioxy-p-chinon (K., *B.* 23, 904).

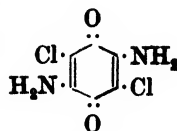
**3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil** von Andresen  $C_{24}H_{18}ON_2Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HCl(:O)(:N \cdot C_6H_5)$  (vgl. den folgenden Artikel). *B.* Beim Eingießen von 5 Mol.-Gew. Anilin in eine bei 60° gesättigte alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. Trichlor-p-chinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 636); man behandelt den erhaltenen Niederschlag mit heißem Alkohol, welcher das mitgebildete 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-chinon (S. 144) ungelöst läßt (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 428). — Braune Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 195°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol; löslich in Äther, Benzol, Eisessig und besonders in Schwefelkohlenstoff. Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe. Wird von alkoh. Salzsäure in Anilin und 3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon (s. o.) zerlegt. Leitet man salpetrige Säure in die alkoh. Suspension, so fallen metallgrüne Blättchen einer äußerst unbeständigen Nitrosoverbindung aus, welche mit kaltem Alkohol das ursprüngliche Anil regenerieren. Kochende wäßrige Natronlauge wirkt auf das Anil nicht ein; mit alkoh. Natron werden aber rote Nadeln eines Natriumsalzes erhalten, aus welchem Alkohol sofort das Anil wieder ausscheidet.

**3-Chlor-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil** von Jackson, MacLaurin  $C_{24}H_{18}ON_2Cl = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6HCl(:O)(:N \cdot C_6H_5)$  (vgl. den vorangehenden Artikel). *B.* Bei längerer Einw. von Anilin auf Tetrachlor-o-chinon (Bd. VII, S. 602) in alkoh. Lösung (JACKSON, MAC LAURIN, *B.* 38, 4104; *Am.* 37, 8, 17). Durch kurzes Kochen von 3.6-Dichlor-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) mit Anilin und Alkohol (J., MAC L., *B.* 38, 4104; *Am.* 37, 8, 17). — Schwarze Nadeln (aus Benzol + Methylalkohol). *F.*: 180°. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Essigester und Eisessig, weniger in Alkohol und Äther; löslich in konz. Salzsäure mit grüner Farbe, in konz. Schwefelsäure mit dunkelpurpurner Farbe. Wird durch heiße wäßrige Natronlauge nicht verändert. Wird in äther. Lösung von schwefliger Säure in 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) umgewandelt. Dieselbe Umwandlung erfolgt bei 3—4tägigem Kochen mit Anilin und Alkohol.

**3-Chlor-2.5-bis-acetamino-p-chinon**  $C_{10}H_6O_4N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 3-Chlor-2.5-bis-acetamino-hydrochinon-diacetat (Bd. XIII, S. 791) in verd. Natronlauge, säuert die Lösung mit Salzsäure an und versetzt mit Eisenchlorid (KEHRMANN, TIESLER, *J. pr.* [2] 40, 491). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 225—226°. Wenig löslich in siedendem Wasser und in kaltem Alkohol mit rotgelber Farbe. — Gibt bei Reduktion in äther. Suspension mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure 3-Chlor-2.5-bis-acetamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 791).



**3.6-Dichlor-2.5-diamino-p-quinon**  $C_6H_4O_2N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Chloranil (Bd. VII, S. 636) und alkoh. Ammoniak (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* 25, 850). Beim Versetzen einer heißen alkoholischen Lösung von 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-p-quinon oder



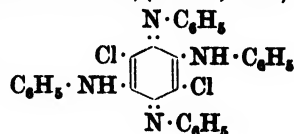
3.6-Dichlor-2.5-diäthoxy-p-quinon (Chloranilsäure-dimethyl- oder -diäthyläther, Bd. VIII, S. 380) mit alkoh. Ammoniak (KEHRMANN, *J. pr.* [2] 40, 371). — *Darst.* Man trägt allmählich mit wenig Alkohol angeriebenes Chloranil in kochendes, alkoholisches Ammoniak ein; das gefällte 3.6-Dichlor-2.5-diamino-p-quinon wäscht man mit Alkohol und Ammoniak, löst es in kochendem Alkohol unter Zusatz von etwas Kalilauge und fällt die Lösung mit verdünnter Salzsäure (v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 184). — Rotbraune Krystalle mit metallischem Reflex. Sublimierbar (L.; v. KN., SCH.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Ammoniak (L.; v. KN., SCH.). Löslich in alkoh. Kali mit violetter Farbe; zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und Chloranilsäure (Bd. VIII, S. 379) (L.; v. KN., SCH.). Wird von Salzsäure nicht verändert (L.; v. KN., SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe; die Lösung wird auf Zusatz von wenig Wasser blau und durch mehr Wasser weinrot, indem zugleich 3.6-Dichlor-2.5-diamino-p-quinon ausfällt (L.; v. KN., SCH.). — Liefert beim Kochen mit konz. Zinnchlorürlösung 3.6-Dichlor-2.5-diamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 791) (v. KN., SCH.). Salpetrige Säure in die schwefelsaure Lösung geleitet, bewirkt totale Zersetzung (v. KN., SCH.). Mit rauchender Salpetersäure entstehen Oxalsäure und Chlorpikrin (Bd. I, S. 76) (v. KN., SCH.).

**3.6-Dichlor-2.5-bis-isoamylamino-p-quinon**  $C_{16}H_{24}O_2N_2Cl_2 = (C_5H_{11} \cdot NH)_2C_6Cl_2(O)_2$ . *B.* Aus dem Dibenzoat des 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-p-quinon-bis-monomethylacetals (Bd. IX, S. 158) und Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) in siedendem Benzol (JACKSON, TORREY, *B.* 30, 531; *Am.* 20, 417). Beim Behandeln von 3.6-Dichlor-2.5-dimethoxy-p-quinon (Bd. VIII, S. 380) mit Isoamylamin (J., T., *Am.* 20, 417). Man erhitzt eine benzolische Lösung von Chloranil (Bd. VII, S. 636) mit Isoamylamin bis zur Rotfärbung (J., T., *Am.* 20, 416). — Purpurrote Platten (aus Benzol). F: 224–225°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Benzol, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Wasser.

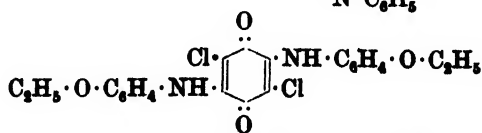
**3.6-Dichlor-2.5-bis-diisoamylamino-p-quinon**  $C_{24}H_{44}O_2N_2Cl_2 = [(C_5H_{11})_2N]_2C_6Cl_2(O)_2$ . *B.* Durch Einw. von Diisoamylamin (Bd. IV, S. 182) auf Chloranil in heißer benzolischer Lösung (J., T., *Am.* 20, 419). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). Unbeständig. F: ca. 77° bis 78°. Sehr leicht löslich in Benzol, Äther und Chloroform, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-quinon**  $C_{18}H_{12}O_2N_2Cl_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6Cl_2(O)_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.5-Dichlor-p-quinon (Bd. VII, S. 632) mit Anilin (NIEMEYER, *A.* 228, 333). Bei der Einw. von Anilin auf Trichlor-p-quinon (Bd. VII, S. 634) in alkoholischer (ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 423) oder essigsaurer (N., *A.* 228, 337) Lösung. Beim Versetzen der alkoh. Lösung von Trichlor-p-quinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 636) mit 3 Mol.-Gew. Anilin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 431). Beim Kochen von Chloranil (Bd. VII, S. 636) mit Anilin und Alkohol (HESSE, *A.* 114, 306; A. W. HOFMANN, *J.* 1863, 415; v. KNAPP, SCHULTZ, *A.* 210, 187; ANDRESEN, *J. pr.* [2] 28, 426). Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-anilino-p-quinon (S. 137) mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (N., *A.* 228, 333). Beim Erwärmen der alkoholischen oder essigsäuren Lösung von 3.5.6-Trichlor-2-anilino-p-quinon (S. 137) mit Anilin (N., *A.* 228, 338). — Gelbbraune, metallglänzende Tafeln (aus Benzol). F: 285° bis 290° (A.), 290° (N.). Sublimiert fast unzersetzt (HE.; A.). Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in siedendem Alkohol, etwas leichter löslich in siedendem Benzol und in siedendem Eisessig (v. KN., SCH.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blavioletter Farbe; beim Erwärmen der Lösung auf 100° entsteht eine in Wasser unlösliche Sulfonsäure (v. KN., SCH.). Leicht löslich in alkoh. Kalilösung (HE.); beim Kochen mit konz. Kalilauge entweicht Anilin, und es entsteht das Kaliumsalz einer in Wasser unlöslichen Säure (v. KN., SCH.). — Liefert beim Kochen mit konz. Zinnchlorürlösung 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 792) (v. KN., SCH.).

**3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-quinon-dianil**, Dichlor-azophenin  $C_{20}H_{12}N_4Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.5-Dichlor-p-quinon-dianil (Bd. XII, S. 208) und Anilin (BANDROWSKI, PROKOPECZKO, *C.* 1902 I, 526).



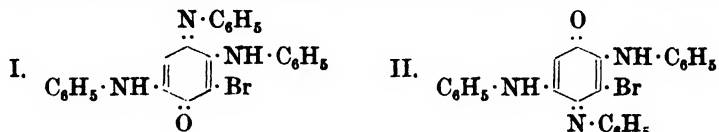
**3.6-Dichlor-2.5-bis-[2-äthoxy-anilino]-p-quinon**, 3.6-Dichlor-2.5-di-o-phenetidino-p-quinon  $C_{22}H_{20}O_4N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Trichlor-p-quinon-monochlorimid (Bd. VII, S. 636) und o-Phenetidin (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 432). — Tiefbraune Prismen. Schmilzt gegen 200° zum braunen Öl. Löst sich in denselben Lösungsmitteln wie das 3.6-Dichlor-2.5-dianilino-p-quinon,



nur etwas leichter als dieses. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Bleibt beim Kochen mit Salzsäure unverändert.

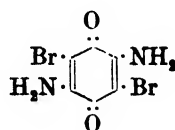
**3.6-Dichlor-2.5-bis-cyanamino-p-chinon**  $C_6H_2O_2N_4Cl_2 = (NC \cdot NH)_2C_6Cl_2(:O)_2$ . Vgl. 3.6-Dichlor-2.5-dioxy-p-chinon-bis-cyanimid, Bd. VIII, S. 382.

**3-Brom-2.5-dianilino-p-chinon-monoanil**  $C_{24}H_{18}ON_3Br$ , Formel I oder II. *B.* Aus Tetrabrom-o-chinon (Bd. VII, S. 604) bei längerem Stehen der alkoh. Lösung mit Anilin oder beim Versetzen der siedenden Lösung in Alkohol oder Eisessig mit Anilin (JACKSON, PORTER, *B.* **35**, 3854; *Am.* **30**, 532). Aus 3.6-Dibrom-4.5-dianilino-o-chinon (S. 133) bei kurzem Kochen mit bromwasserstoffsäurem Anilin in Alkohol (J., P., *B.* **35**, 3854) oder mit



Anilin in Alkohol (J., P., *Am.* **30**, 532). — Schwarze Platten (aus Benzol + Methylalkohol). *F.*: 173°. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, schwer in Alkohol und Äther, sehr wenig in Ligroin. Konzentrierte heiße Salzsäure löst langsam mit grüner Farbe, konz. Schwefelsäure mit dunkelpurpurner Farbe. Wird von äther. Schwefeldioxydlösung in 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) übergeführt. Dieselbe Umwandlung erfolgt bei mehrstündigem Kochen mit Anilin oder salzsaurem Anilin in Alkohol.

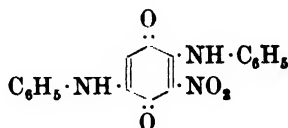
**3.6-Dibrom-2.5-diamino-p-chinon**  $C_6H_4O_2N_2Br_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Bromanil (Bd. VII, S. 642) und alkoh. Ammoniak (STENHOUSE, *A.* **91**, 312). — Braunrotes Krystallpulver. Fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther.



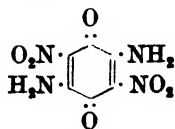
**3.6-Dibrom-2.5-dianilino-p-chinon**  $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6Br_2(:O)_2$ . *B.* Beim Eingießen von Anilin in eine heiße Benzollösung von Bromanil (STENHOUSE, *A. Supl.* **8**, 22). — Schwarze Krystalltafeln. Fast unlöslich in siedendem Alkohol.

**3.6-Dibrom-2.5-bis-cyanamino-p-chinon**  $C_6H_2O_2N_4Br_2 = (NC \cdot NH)_2C_6Br_2(:O)_2$ . Vgl. 3.6-Dibrom-2.5-dioxy-p-chinon-bis-cyanimid, Bd. VIII, S. 383.

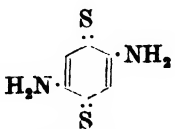
**3-Nitro-2.5-dianilino-p-chinon**  $C_{18}H_{13}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen von 3 oder 6-Nitro-2-[3-nitro-4-oxy-anilino]-p-chinon (S. 137) mit Anilin in Alkohol (FRIEDLÄNDER, *B.* **28**, 1387; vgl. KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* **32**, 1067, 1071). Beim Kochen des Anilinsalzes des 3-Nitro-2.5-dioxy-p-chinons (Bd. VIII, S. 384) mit 15 Tm. Anilin, neben sehr viel 3-Nitro-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) (Syst. No. 1878) (K., I.). — Violettblaue, metallisch glänzende Körnchen (aus viel Alkohol). *F.*: 260° (Zers.) (F.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig. Lösung in siedendem Alkohol und Eisessig braungelb, in konz. Schwefelsäure violett, in verd. Natronlauge braun (K., I.).



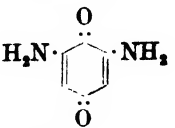
**3.6-Dinitro-2.5-diamino-p-chinon**  $C_6H_4O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von 1 Tl. salpetersaurem 2.5-Diamino-p-chinon-diimid (S. 138) in 15–20 Tle. konz. Schwefelsäure bei +10°; man fällt die Lösung durch Eis (NIETZKI, *B.* **20**, 2115). — Dunkelgelbe Nadeln. Unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure, sehr leicht löslich in verd. Kalilauge; beim Erwärmen mit Kalilauge entsteht Nitranilsäure (Bd. VIII, S. 384). Verbindet sich mit starken Säuren; die Salze werden aber durch Wasser sofort zerlegt. Wird von salzsaurem Zinnchlorür zu Tetraamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 793) reduziert.



**2.5-Diamino-dithio-p-chinon**  $C_6H_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Digerieren der siedenden Lösung von „Phenylendiamin-(1.4)-bis-thiosulfonsäure-(2.5)“ (Bd. XIII, S. 792)  $(H_2N)_2C_6H_2(S \cdot SO_2H)_2$  mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure (GREEN, PERKIN, *Soc.* **83**, 1208). — Granatrote Prismen (aus Anilin durch Alkohol). *F.*: 234–235° (Zers.). Löslich in siedender wäßriger Natriumsulfidlösung mit gelber Farbe. —  $C_6H_6N_2S_2 + HCl$ . Ockergelbe Nadeln. —  $C_6H_6N_2S_2 + 2HCl$ . Gelbe Nadeln.



**2.6-Diamino-p-chinon**  $C_6H_4O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht beim Erwärmen einer Lösung von salzsaurem 2.6-Diamino-p-chinon-imid-(4) (S. 146) mit verd. Salzsäure (HEINTZEL, *J. pr.* [1] **100**, 221; *J.* **1867**, 625; vgl. HEPP, *A.* **215**, 352 Anm.). Bei der Oxydation von salzsaurem 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (Bd. XIII, S. 336)

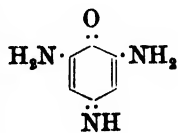




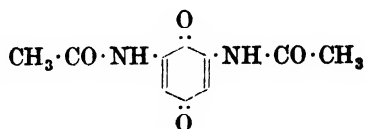
mit Eisenchlorid in der Wärme (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 30, 542). —  $C_6H_4O_2N_2 + HCl$ . Farblose Nadeln (HEI.). —  $2C_6H_4O_2N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser (HEI.).

**2.6-Diamino-p-quinon-imid-(4)**  $C_6H_4ON_3$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Das Hydrochlorid entsteht bei der Oxydation von salzsaurem 1.2.3.5-Tetraamino-benzol (Bd. XIII, S. 336) mit Eisenchlorid in der Kälte (NIETZKI, HAGENBACH, *B.* 30, 542). Das Hydrochlorid entsteht auch beim Versetzen einer konzentrierten wäßrigen Lösung von salzsaurem 2.4.6-Triamino-phenol (Bd. XIII, S. 569) mit konz. Eisenchloridlösung (HEINTZEL, *J. pr.* [1] 100, 216; *J.* 1867, 625; vgl. HEPP, *A.* 215, 351 Anm.). —  $C_6H_4ON_3 + HCl$ . Stahlblaue, im durchfallenden Lichte braune Nadeln (HEI.; N., HA.). Wird durch heißes Wasser zersetzt (HEI.).

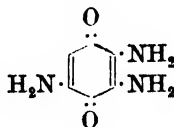


**2.6-Bis-acetamino-p-quinon**  $C_{10}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Oxydation von 2.4.6-Tris-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 570) durch Eisenchlorid, Salpetersäure oder Chromsäuregemisch (BAMBERGER, *B.* 16, 2402). Beim Einleiten von Luft in eine alkal. Lösung von 2.6-Bis-acetamino-hydrochinon-diacetat



(Bd. XIII, S. 793) (NIETZKI, PRUSSER, *B.* 19, 2248; 20, 797). — Goldglänzende, dem Jodblei ähnliche Blättchen (aus Eisessig). Schmilzt unter Zersetzung bei 265–270° (N., P., *B.* 20, 797). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wenig löslich in heißem Eisessig (N., P., *B.* 19, 2248). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (B.). Löslich in Alkalien; die alkal. Lösung färbt sich rasch braun (N., P., *B.* 20, 798). Wird von Zinnchlorür zu 2.6-Bis-acetamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 793) reduziert (N., P., *B.* 19, 2249); erwärmt man längere Zeit mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure, so wird 2.6-Diamino-hydrochinon (Bd. XIII, S. 792) gebildet (N., P., *B.* 20, 798).

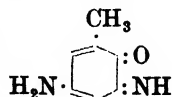
**Triamino-p-quinon**  $C_6H_4O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung  $C_6H_4O_2N_3$ , die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XIII, S. 346.



## 2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_7H_6O_2$ .

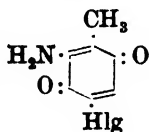
1. **Aminoderivat des 3-Methyl-o-quinons**  $C_7H_6O_2 = O:C_6H_3(CH_3):O$  (Bd. VII, S. 645).

**5-Amino-3-methyl-o-quinon-imid-(1)**  $C_7H_6ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. den Artikel 6-Amino-2-methyl-p-quinon-imid-(4) auf S. 149.



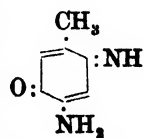
2. **Aminoderivate des Methyl-p-quinons**  $C_7H_6O_2 = O:C_6H_3(CH_3):O$  (Bd. VII, S. 645).

**5-Halogen-3-amino-2-methyl-p-quinon, 5-Halogen-3-amino-toluchinon**<sup>1)</sup>  $C_7H_4ONHlg$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. die Verbindungen  $C_7H_5O_2NCl$  und  $C_7H_5O_2NBr$ , Bd. XIII, S. 794.



**5-Amino-2-methyl-p-quinon-imid-(1), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)**<sup>1)</sup>

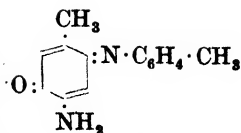
$C_7H_6ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Nitrat wird erhalten, wenn man die wäßr. Lösung von salzsaurem 4.6-Diamino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 597) mit Eisenchlorid und dann mit Natriumnitrat versetzt (KEHRMANN, PRAGER, *B.* 39, 3440). — Dichromat. Leicht löslich. —  $C_7H_6ON_2 + HNO_3$ . Schwarzrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat  $C_7H_6ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Ziemlich löslich in Wasser. — Mercurichlorid-Doppelsalz. Schwarzrote Nadeln.



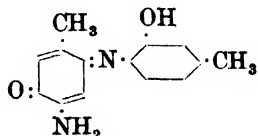
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.



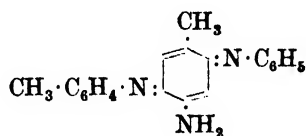
**5-Amino-2-methyl-p-chinon-p-tolylimid-(1), 5-Amino-toluchinon-p-tolylimid-(1)**  $C_{14}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man läßt eine Lösung von 4 g 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (s. u.) in 80 ccm Alkohol und 5 ccm 30%iger Salzsäure 15 Minuten bei 25° stehen, gießt die Lösung in Wasser und fällt die Base durch Natriumacetat (GREEN, *B.* 26, 2775; *Soc.* 63, 1401; vgl. BARSI-LOWSKI, *J.* 19, 146; *C.* 1887, 856; KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2442). — Rötlichbraune Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 143–145°; leicht löslich in Alkohol mit orangegelber Farbe; Salzsäure spaltet bei längerem Kochen p-Toluidin ab (G.).



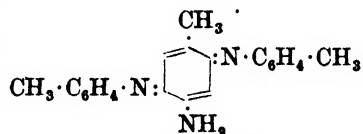
**5-Amino-2-methyl-p-chinon-[2-oxy-4-methyl-anil]-(1), 5-Amino-toluchinon-[2-oxy-4-methyl-anil]-(1)**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. v. AUWERS, BORSCHKE, WELLER, *B.* 54 [1921], 1315. — *B.* Bei der Oxydation von 4-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 590) in wäßr. Lösung mit Luft (KEHRMANN, BÜHLER, *B.* 39, 137; v. AU., Bo., W.). — Orangerote blauschimmernde Krystalle (aus Benzol). *F.*: 185–186° (v. AU., Bo., W.). Leicht löslich in organischen Mitteln; leicht löslich in verd. Säuren (K., B.). Gegen Reduktionsmittel sehr beständig (K., B.). — Salze: K., B. —  $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$ . Rotbraune Krystalle. —  $2 C_{14}H_{14}O_2N_2 + H_2Cr_2O_7$ . Rote Krystalle. —  $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HNO_3$ . Rotbraune Nadeln. —  $2 C_{14}H_{14}O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Braunrote Krystalle.



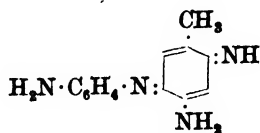
**5-Amino-2-methyl-p-chinon-anil-(1)-p-tolylimid-(4), 5-Amino-toluchinon-anil-(1)-p-tolylimid-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{19}N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintröpfeln einer Lösung von Chromsäure in Eisessig in eine Lösung von 6-Amino-3,4-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 155) und Anilin in Eisessig (GREEN, *B.* 26, 2781). — Dunkelrote Platten (aus Xylol). *F.*: 204°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist leuchtend blau.



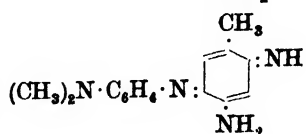
**5-Amino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid, 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid**  $C_{21}H_{21}N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2–3stdg. Stehen einer mit 360 g Kaliumdichromat versetzten Lösung von 212 g p-Toluidin und 400 g Schwefelsäure in 40 l Wasser von 5° (GREEN, *B.* 26, 2774; *Soc.* 63, 1400; vgl. BARSI-LOWSKI, *A.* 207, 102; PERKIN, *Soc.* 37, 546; KLINGER, PITSCHKE, *B.* 17, 2440; BÖRNSTEIN, *B.* 34, 1280). Man löst das Rohprodukt in kalter Essigsäure, verdünnt die Lösung mit Wasser, filtriert und übersättigt das Filtrat mit Soda; den entstandenen Niederschlag kocht man mit Alkohol aus und kristallisiert ihn dann aus Xylol um (G.). Bei allmählichem Versetzen einer gekühlten Lösung von 9 g 6-Amino-3,4-dimethyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 155) und 5 g p-Toluidin in 50 ccm Eisessig mit einer Lösung von 6 g Chromsäure in 50 ccm Eisessig (G.). Aus 4-Amino-2,5-di-p-toluidino-toluol (Bd. XIII, S. 302) durch Luft oder andere Oxydationsmittel (G.). — Dunkelrote Platten (aus Xylol). *F.*: 227° (G.), 235° (B.). Leicht löslich in Eisessig (G.), löslich in Alkohol (B.), schwer löslich in anderen organischen Lösungsmitteln (G.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe; beim Erhitzen schlägt die Farbe in Bordeauxrot um, während zugleich p-Toluidin abgespalten wird (G.). Zerfällt beim Stehen mit alkoh. Salzsäure in p-Toluidin und 5-Amino-toluchinon-p-tolylimid-(1) (s. o.) (G.). Bei der Reduktion, z. B. mit Schwefelammonium oder mit Zinkstaub und Essigsäure, entsteht 4-Amino-2,5-di-p-toluidino-toluol (G.). Liefert beim Kochen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin in absol. Alkohol 5-Amino-3,6-di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid (S. 151) (B.).



**5-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(1)-[4-amino-anil]-(4), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)-[4-amino-anil]-(4)**  $C_{13}H_{14}N_4$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. Aminomethylindamin  $C_{13}H_{14}N_4$ , Bd. XIII, S. 129.



**5-Amino-2-methyl-p-chinon-imid-(1)-[4-dimethyl-amino-anil]-(4), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)-[4-dimethyl-amino-anil]-(4), Toluylenblaubase**  $C_{13}H_{16}N_4$ , s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. NIETZKI, *B.* 16, 475. — *B.* Das salzsaure Salz (Toluylenblau) entsteht beim Vermischen der 30° warmen Lösungen von 36 g salzsaurem

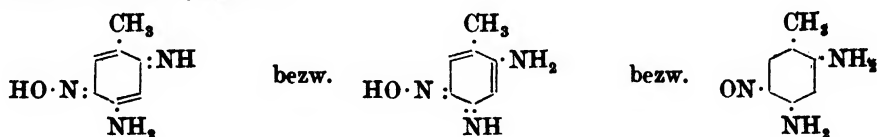


<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) und 24 g 2,4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) in je  $\frac{1}{2}$  l Wasser (WITT, B. 12, 933; D. R. P. 15272; *Frdl.* 1, 274). Alkalien fällen aus dem salzsauren Salz die freie Base als ein braunes Harz (W., B. 12, 933). — Toluylenblau wird durch Zinn und Salzsäure in Leukotoluylenblau (Bd. XIII, S. 303) übergeführt (W., B. 12, 935). Kocht man wäBr. Toluylenblaulösung, so entstehen Leukotoluylenblau und salzsaures 3-Amino-6-dimethylamino-2-methyl-phenazin (Toluylenrot, Syst. No. 3747) (W., B. 12, 937; vgl. BERNTHSEN, SCHWETZER, B. 19, 2605; A. 236, 338). Beim Erwärmen von Toluylenblau mit 2,4-Diamino-toluol in schwach essigsaurer Lösung entsteht ein dem Toluylenrot ähnliches Produkt („Toluylenviolett“) (W., B. 12, 939).

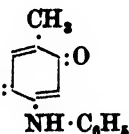
Salzsaures Salz, Toluylenblau  $C_{15}H_{19}N_4Cl + H_2O$ . Prismatische, kupferbraun glänzende Krystalle. Leicht löslich mit kornblumenblauer Farbe in kaltem Wasser, Alkohol und Eisessig; Spuren von Säuren führen die Färbung in Rotbraun über (WITT, B. 12, 933).

**5-Amino-2-methyl-p-quinon-imid-(1)-oxim-(4), 5-Amino-toluchinon-imid-(1)-oxim-(4) bzw. 5-Amino-4-methyl-o-quinon-imid-(1)-oxim-(2) bzw. 5-Nitroso-2,4-diamino-toluol**  $C_7H_9ON_3 =$



B. Bei raschem Eingießen einer Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit in eine Lösung von 3 Mol.-Gew. 2,4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) und 4 Mol.-Gew. Salzsäure in der Kälte (TÄUBER, WALDER, D. R. P. 123375; C. 1901 II, 670; vgl. T., W., B. 33, 2116). — F: 195° (T., W., D. R. P. 123375). — Kuppelung mit Diazoverbindungen: CASSELLA & Co., D. R. P. 128858; C. 1902 I, 688. Verwendung zur Darstellung brauner Schwefelfarbstoffe: C. & Co., D. R. P. 135637; C. 1902 II, 1234.

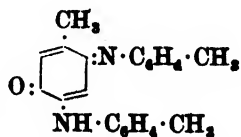
**5-Anilino-2-methyl-p-quinon, 5-Anilino-toluchinon**  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Schütteln einer Lösung von 5-Amino-4-anilino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 588) in verd. Salzsäure mit verd. Eisenchloridlösung (JACOBSON, A. 287, 151). — Violetrote Nadeln (aus Alkohol). F: 148°. Schwer löslich in Äther. — Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 3,5- oder 5,6-Dianilino-toluchinon (S. 150).



**5-o-Toluidino-2-methyl-p-quinon, 5-o-Toluidino-toluchinon**  $C_{14}H_{13}O_2N = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{O})_2$ . B. Beim Schütteln einer Lösung von 5-Amino-4-o-toluidino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 589) in verd. Salzsäure mit verd. Eisenchloridlösung (JACOBSON, A. 287, 192). — Dunkle Blättchen. F: 145–146°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

**5-m-Toluidino-2-methyl-p-quinon, 5-m-Toluidino-toluchinon**  $C_{14}H_{13}O_2N = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{O})_2$ . B. Beim Schütteln einer Lösung von 5-Amino-4-m-toluidino-2-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 589) in verd. Salzsäure mit verd. Eisenchloridlösung (J., A. 287, 198). — Purpurrote Nadeln. F: 142°.

**5-p-Toluidino-2-methyl-p-quinon-p-tolylimid-(1), 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1)**  $C_{21}H_{20}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BÖRNSTEIN, B. 34, 4348. — B. Bei 24-stdg. Stehen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung von 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid (s. u.) (B., B. 34, 1276, 1282). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 181°; leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton und Äther (B., B. 34, 1283). — Durch Einw. von Hydroxylamin entsteht 5-p-Toluidino-toluchinon-oxim-(1) (S. 149) (B., B. 34, 4349). —  $2C_{21}H_{20}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Braunrote prismatische Krystalle. Löslich in verdünntem Alkohol (B., B. 34, 1283).



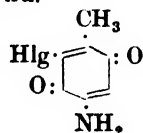
**5-p-Toluidino-2-methyl-p-quinon-bis-p-tolylimid, 5-p-Toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid**  $C_{28}H_{27}N_5$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben anderen Produkten bei der Oxydation des p-Toluidins mit Chromsäuregemisch in möglichst konzentrierter Lösung (BÖRNSTEIN, B. 34, 1279; vgl. PERKIN, Soc. 37, 552). — Vierseitige Prismen. F: 183°. Leicht löslich in Benzol, sehr wenig in Alkohol (B.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe, die bei Wasserrussatz über Grün und Blau in Violetrot übergeht (B.). — Beim Stehen der alkoholisch-schwefelsauren Lösung entsteht 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1) (s. o.) (B.).



**5-p-Toluidino-2-methyl-p-quinon-oxim-(1), 5-p-Toluidino-toluchinon-oxim-(1)** bzw. **4-Nitroso-6-p-toluidino-3-methyl-phenol, 5-Nitroso-2-oxy-4,4'-dimethyl-diphenylamin**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. *B.* Bei der Einw. von Hydroxylamin auf 5-p-Toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(1) (S. 148) (BÖRNSTEIN, *B.* **34**, 4349). — Gelbrote Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 190°. Mäßig löslich in Alkohol, Äther und Chloroform. Wäßrige Alkalien lösen in der Hitze mit roter Farbe ohne Zersetzung. In konz. Salzsäure mit blauvioletter Farbe löslich, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die bei Wasserzusatz violett wird.



**3-Halogen-5-amino-2-methyl-p-quinon, 3-Halogen-5-amino-toluchinon**<sup>1)</sup>  $C_7H_6O_2NHg$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. die Verbindungen  $C_7H_6O_2NCl$  und  $C_7H_6O_2NBr$ , Bd. XIII, S. 794.

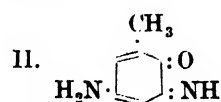
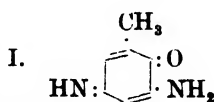


**6-Amino-2-methyl-p-quinon-imid-(4),**

**6-Amino-toluchinon-imid-(4)**<sup>1)</sup> bzw.

**5-Amino-3-methyl-o-quinon-imid-(1)**

$C_7H_8ON_2$ , Formel I bzw. II. Zur Konstitution vgl. PICCARD, *B.* **42**, 4333, 4338. — Nur in Form von Salzen bekannt.



Hellrotes Hydrochlorid, vielleicht parachinoid,  $C_7H_8ON_2 + HCl$ . *B.* Man löst 2,1 g salzsaures 3,5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol in 6 ccm Wasser, fügt 30 ccm einer gesättigten Natriumchloridlösung zu, kühlt auf  $-15^\circ$  ab, fügt dann 6 ccm Eisenchloridlösung (4-n-Oxydationslösung) zu und kühlt weiter (Pr.). — Hellrote Prismen ohne Metallglanz. Geht beim Trocknen, auch bei  $-15^\circ$ , in das dunkelrote Hydrochlorid über.

Dunkelrotes Hydrochlorid, vielleicht orthochinoid,  $C_7H_8ON_2 + HCl$ . *B.* Aus salzsaurem 3,5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol und Eisenchlorid in Gegenwart von Natriumchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (Pr.). Aus dem hellroten Hydrochlorid beim Trocknen (Pr.). — Dunkelrote Platten mit grünem Metallglanz, in der Durchsicht violettrot. Einige Wochen haltbar. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Hellrotes Nitrat, vielleicht parachinoid,  $C_7H_8ON_2 + HNO_3$ . *B.* Aus salzsaurem 3,5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol, gesättigter Salpeterlösung und Eisenchloridlösung bei  $-15^\circ$  (Pr.). — Hellrot. Einige Tage haltbar.

Dunkelrotes Nitrat, vielleicht orthochinoid,  $C_7H_8ON_2 + HNO_3$ . *B.* Aus salzsaurem 3,5-Diamino-2-oxy-1-methyl-benzol, konz. Eisenchloridlösung und Natriumnitrat ohne Kühlung (KEHRMANN, PRAGER, *B.* **39**, 3439). — Dunkelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. Das feste Salz ist noch bei  $100^\circ$  beständig, die Lösungen zersetzen sich in der Wärme.

Dichromat  $2C_7H_8ON_2 + H_2Cr_2O_7$ . Krystallinisch, braunrot (K., Pr.).

Pikrat  $C_7H_8ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Metallisch glänzende, braunrote Blätter; schwer löslich in Wasser (K., Pr.).

**6(P)-Anilino-2-methyl-p-quinon, 6(P)-Anilino-toluchinon**

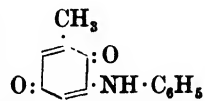
$C_{13}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht in kleiner Menge

bei der Einw. von Anilin auf eine alkoh. Lösung von Toluchinon, neben

3,6-Dianilino-toluchinon (S. 150) (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* **16**, 1559). —

Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 144—145°. Ohne basische Eigenschaften. Leicht löslich

in kaltem Alkohol.



**6(P)-[2-Nitro-anilino]-2-**

**methyl-p-quinon, 6(P)-[2-Nitro-**

**anilino]-toluchinon**  $C_{13}H_{10}O_2N_2$ , s.

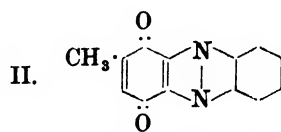
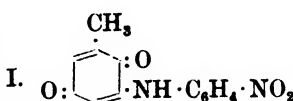
Formel I. *B.* Aus Toluchinon, gelöst

in Eisessig, und o-Nitranilin (Bd. XII,

S. 687) (LEICESTER, *B.* **23**, 2796). —

Rote Krystalle (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei  $200^\circ$ . Alkoholisches Schwefel-

ammnium erzeugt das Phenazinderivat der Formel II (Syst. No. 3595).

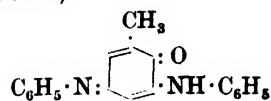


**6(P)-Anilino-2-methyl-p-quinon-anil-(4), 6(P)-Anilino-**

**toluchinon-anil-(4)**  $C_{18}H_{16}ON_2$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Durch Erwärmen von 10 g 3,6-Dianilino-toluchinon-anil-(4)

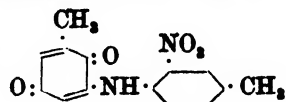
(S. 150) mit 50 ccm konz. Zinnchlorürlösung und 50 ccm Eisessig



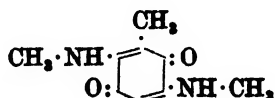
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

und Behandlung der entstandenen Verbindung in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Luft (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 259). — Rote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 151°.

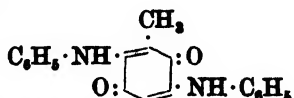
6(?)-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-2-methyl-p-quinon, 6(?)-[2-Nitro-4-methyl-anilino]-toluchinon  $C_{14}H_{11}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Toluchinon und 3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in Eisessig-Alkohol (LEICESTER, B. 28, 2796). — Braune Blättchen. Schwer löslich.



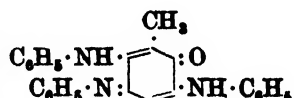
3,6-Bis-methylamino-2-methyl-p-quinon, 3,6-Bis-methylamino-toluchinon<sup>1)</sup>  $C_9H_{11}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Toluchinon und konz. Methylaminlösung (FICHTER, A. 361, 400). — Braunes Krystallpulver (aus Benzol). F: 235°. — Gibt bei der Hydrolyse 3,6-Dioxy-toluchinon (Bd. VIII, S. 392).



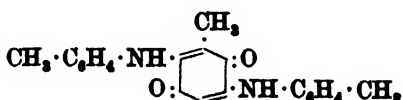
3,6-Dianilino-2-methyl-p-quinon, 3,6-Dianilino-toluchinon  $C_{19}H_{15}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Toluchinon mit Anilin in Alkohol, neben wenig 6(?)Anilino-toluchinon (S. 149) (v. HAGEN, ZINCKE, B. 16, 1558, 1559). — Bräunlichgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 232—233°. Fast unlöslich in kaltem Alkohol, leichter löslich in heißem Eisessig. Löst sich unersetzt mit blutroter Farbe in konz. Schwefelsäure. Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und verdünnter Schwefelsäure in Anilin und ein Anilino-oxy-toluchinon (S. 252).



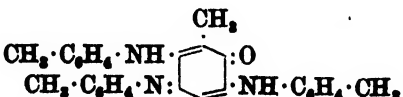
3,6-Dianilino-2-methyl-p-quinon-anil-(4), 3,6-Dianilino-toluchinon-anil-(4)<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{21}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Anilin auf Toluchinon in alkoholisch-essigsaurer Lösung; wird von dem gleichzeitig in geringerer Menge entstehenden 3,6-Dianilino-toluchinon (s. o.) durch Lösen in möglichst wenig alkoh. Salzsäure und Ausfällen mit Ammoniak getrennt (v. HAGEN, ZINCKE, B. 16, 1560). Entsteht auch beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Toluchinon-oxim-(4) (4-Nitroso-o-kresol) (Bd. VII, S. 647) in ein Gemisch aus 4 Tln. Anilin und 2 Tln. salzsaurem Anilin bei höchstens 90° (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 678). — Dunkelbraune Blätter mit bläulichem Schimmer. F: 167° (v. HA., Z.), 172—173° (O. F., HE., B. 21, 679). Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und heißer Essigsäure (v. HA., Z.). — Gibt beim Erwärmen mit konz. Zinnchlorürlösung und Eisessig 6(?)Anilino-toluchinon-anil-(4) (S. 149) (O. F., HE., A. 256, 259). Liefert beim Behandeln mit 30—40%iger alkoh. Schwefelsäure ein Anilino-oxy-toluchinon-anil (Syst. No. 1878) und ein Anilino-äthoxy-toluchinon-anil (Syst. No. 1878) (v. HA., Z.). — Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind meist sehr schwer löslich in Wasser, lassen sich aber aus Alkohol umkrystallisieren (v. HA., Z.). —  $2C_{22}H_{21}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkle, stark metallglänzende Prismen (v. HA., Z.).



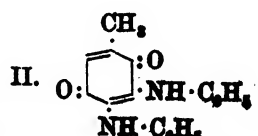
3,6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-quinon, 3,6-Di-p-toluidino-toluchinon  $C_{21}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von Toluchinon mit p-Toluidin in Alkohol (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 259). — Messingfarbene Nadeln. F: 241°.



3,6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-quinon-p-tolylimid-(4), 3,6-Di-p-toluidino-toluchinon-p-tolylimid-(4)  $C_{25}H_{27}ON_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von Toluchinon-oxim-(4) (4-Nitroso-o-kresol) (Bd. VII, S. 647) in ein Gemisch aus p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin bei höchstens 90° (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 679). — Bordeauxrote Blättchen. F: 191°.



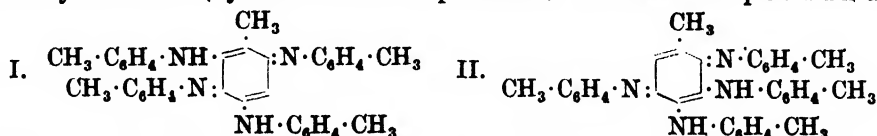
3,5- oder 5,6-Dianilino-2-methyl-p-quinon, 3,5- oder 5,6-Dianilino-toluchinon<sup>1)</sup>  $C_{19}H_{15}O_2N_2$ , Formel I oder II. B. Bei mehrstündigem Digerieren von 1 Tl. 5-Anilino-toluchinon (S. 148) mit 1 Tl. Anilin und Alkohol (JACOBSON, A. 297, 152). — Krystallpulver. Schmilzt nicht bei 300°. Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, sehr schwer löslich in heißem Eisessig und Anilin.



<sup>1)</sup> Besetzung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

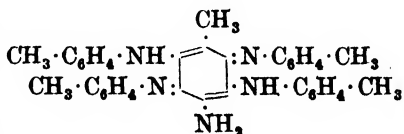
**3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon**, **3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-toluchinon**  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H(CH_3)(:O)_2$ . B. Beim Kochen von 2 g Azotolin (s. den folgenden Artikel) mit 400 g Methylalkohol und 60 g konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, HEPP, A. 262, 251). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Ziemlich leicht löslich in absol. Alkohol.

**3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid**, **3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid**, **Azotolin**  $C_{35}H_{34}N_4$ , Formel I oder II. Zur Konstitution vgl. O. FISCHER, HEPP, A. 262, 252. — B. Beim Erwärmen von 6-Amino-3.4'-dimethyl-azobenzol (Syst. No. 2173) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 90°



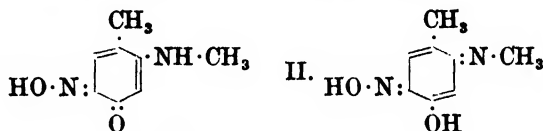
bis 100° (NOELTING, WITT, B. 17, 82). — Granatrote Nadeln (aus Anilin). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur unter Zersetzung; ganz unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (N., W.). — Wird durch Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure in p-Toluidin und 3.5- oder 5.6-Di-p-toluidino-toluchinon gespalten (O. F., H., A. 262, 251).

**5-Amino-3.6-di-p-toluidino-2-methyl-p-chinon-bis-p-tolylimid**, **5-Amino-3.6-di-p-toluidino-toluchinon-bis-p-tolylimid**<sup>1)</sup>  $C_{35}H_{38}N_6$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 5-Amino-toluchinon-bis-p-tolylimid (S. 147) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin in absol. Alkohol (BÖRNSTEIN, B. 34, 1280). — Orangerote Blättchen. F: 250—251°. —  $C_{35}H_{38}N_6 + HCl$ . Messinggelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 282°.

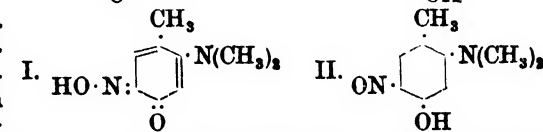


**3. Aminoderivate des 4-Methyl-o-chinons**  $C_7H_6O_2 = O:C_6H_3(CH_3):O$  (Bd. VII, S. 655).

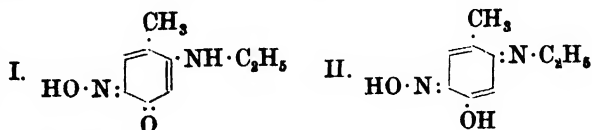
**5-Methylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2)**  $C_8H_{10}O_2N_2$  (Formel I) ist desmotrop mit **5-Oxy-2-methyl-p-chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)** (Formel II), Bd. VIII, S. 263.



**5-Dimethylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2)** bzw. **6-Nitroso-3-dimethylamino-p-kresol**<sup>2)</sup>  $C_8H_{12}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Bei der Einw. von Amylnitrit auf das Natriumsalz des 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methyl-benzols (3-Dimethylamino-p-kresols, Bd. XIII, S. 599) in Alkohol (LEONHARDT & Co., D. R. P. 78924; *Frdl.* 3, 61). Man vereinigt äquimolekulare Mengen von Natriumnitrit und salzsaurem 2-Dimethylamino-4-oxy-1-methyl-benzol in wäbr. Lösung bei 0° (L. & Co.; MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, C. 1902 II, 378). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 105° (L. & Co., D. R. P. 78924), 102° (M., KL., KA.). Schwer löslich in Wasser und Äther, sonst leicht löslich (M., KL., KA.). Färbt Eisenbeizen grün (L. & Co., D. R. P. 78924). — Verwendung zur Darstellung von blauen Farbstoffen durch Kondensation mit  $\alpha$ -Naphthylamin und dessen Alkylderivaten: L. & Co., D. R. P. 75753, 84667; *Frdl.* 4, 478, 480, durch Kondensation mit aromatischen Diaminen: L. & Co., D. R. P. 74918; *Frdl.* 3, 390, durch Kondensation mit Aminokresolen: L. & Co., D. R. P. 82921; *Frdl.* 4, 474. —  $NaC_8H_{11}O_2N_2$  (M., KL., KA.). Schwarzbraune Blätter (L. & Co., D. R. P. 78924). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (M., KL., KA.). —  $C_8H_{12}O_2N_2 + HCl$ . Gelbe Nadeln. Zersetzt sich bei ca. 170° (M., KL., KA.).



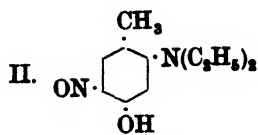
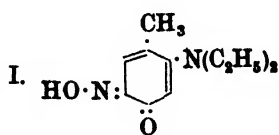
**5-Äthylamino-4-methyl-o-chinon-oxim-(2)**  $C_9H_{14}O_2N_2$  (Formel I) ist desmotrop mit **5-Oxy-2-methyl-p-chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4)** (Formel II), Bd. VIII, S. 264.



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

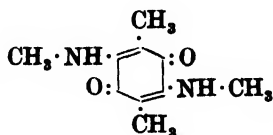
<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

**5-Diäthylamino-4-methyl-ochinon-oxim** - (2) bzw. **6-Nitroso-3-diäthylamino-p-kresol**<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{16}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Aus salzsaurem 2-Diäthylamino-4-oxy-1-methyl-benzol (3-Diäthylamino-p-kresol, Bd. XIII, S. 600) und Natriumnitrit in Wasser unter Eiskühlung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 83432; *Frdl.* 4, 110). — Krystalle (aus Ligroin). F: 77° (L. & Co., D. R. P. 83432). — Verwendung zur Darstellung von blauen Farbstoffen durch Kondensation mit  $\alpha$ -Naphthylamin und dessen Alkylderivaten: L. & Co., D. R. P. 81371; *Frdl.* 4, 479, durch Kondensation mit aromatischen Diaminen: L. & Co., D. R. P. 75243; *Frdl.* 3, 392.



### 3. Aminoderivate des 2,5-Dimethyl-p-chinons $C_9H_8O_2 = O:C_6H_3(CH_3)_2:O$ (Bd. VII, S. 658).

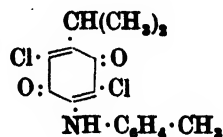
**3,6-Bis-methylamino-2,5-dimethyl-p-chinon, es-Bis-methylamino-p-xylochinon**  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus p-Xylochinon und Methylamin in Alkohol (FICHTER, WILLMANN, B. 37, 2388). — Graubraunes, aus Benzol oder Alkohol umkrystallisierbares Krystallpulver. F: 227°. — Geht beim Kochen mit 33%iger Schwefelsäure in es-Dioxy-p-xylochinon (Bd. VIII, S. 397) über.



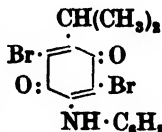
**3,6-Dianilino-2,5-dimethyl-p-chinon, es-Dianilino-p-xylochinon**  $C_{20}H_{18}O_2N_2$ ,  $= (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6(CH_3)_2(O)_2$ . B. Aus p-Xylochinon und Anilin in Alkohol beim Erhitzen am Rückflußkühler (PFLUG, Dissertation [Erlangen 1891], S. 27; A. 255, 170). — Gelbbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 264°.

### 4. Aminoderivate des Isopropyl-p-chinons $C_9H_{10}O_2 = O:C_6H_3[CH(CH_3)_2]:O$ (Bd. VII, S. 660).

**3,6-Dichlor-5-p-toluidino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{18}H_{15}O_2NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6 g 3,6-Dichlor-thymochinon (Bd. VII, S. 666) und 9 g p-Toluidin in Alkohol (BOTTERS, B. 35, 1505). — Dunkelviolette Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 187°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol. Lösung in konz. Schwefelsäure blau. — Gibt beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol 3,6-Dichlor-5-oxy-2-isopropyl-p-chinon (Bd. VIII, S. 283).



**3,6-Dibrom-5-anilino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{18}H_{15}O_2NBr_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch kurzes Kochen von 3,6-Dibrom-thymochinon (Bd. VII, S. 668) mit Anilin in Alkohol (HOFFMANN, B. 34, 1559). — Dunkelblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.



**3,6-Dibrom-5-m-toluidino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{18}H_{15}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6Br_2[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. Durch Kochen von 3,6-Dibrom-thymochinon und m-Toluidin in Alkohol (BOTTERS, B. 35, 1503). — Violette Blättchen (aus Methylalkohol). F: 171°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol, leichter in Aceton. Lösung in konz. Schwefelsäure tiefblau.

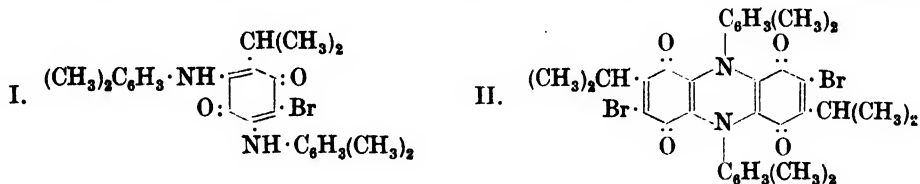
**3,6-Dibrom-5-p-toluidino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{18}H_{15}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6Br_2[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. Aus 3,6-Dibrom-thymochinon und p-Toluidin durch Kochen in Alkohol (HOFFMANN, B. 34, 1559). — Dunkelviolette Nadeln (aus Alkohol). F: 195°. Schwer löslich in Alkohol.

**3,6-Dibrom-5-p-anisidino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{18}H_{15}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6Br_2[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. Durch 20 Minuten langes Kochen von 4 g 3,6-Dibrom-thymochinon und 3 g p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in 80 ccm Methylalkohol (BOTTERS, B. 35, 1503). — Dunkelblaue bis violette Blättchen (aus Alkohol). F: 196°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe.

**6-Brom-3,5-di-o-toluidino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{22}H_{21}O_2N_2Br = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6Br[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. In geringer Menge durch Kochen von 3,6-Dibrom-thymochinon mit o-Toluidin in Alkohol (B., B. 35, 1506). — Dunkelviolette Blättchen (aus Alkohol). F: 131°.

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „p-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

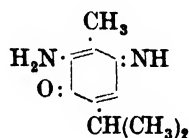
**6-Brom-3,5-di-p-xylidino-2-isopropyl-p-chinon**  $C_{25}H_{27}O_2N_2Br$ , Formel I. B. Man kocht 6 g 3,6-Dibrom-thymochinon mit 6 g p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) und 15 ccm Methylalkohol 25 Minuten am Rückflußkühler (BOETERS, B. 35, 1507). — Rotbraune,



kupferglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Leicht löslich in Äther, Benzol und heißem Ligroin. Lösung in konz. Schwefelsäure braunviolett. — Liefert beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure oder mit Bromwasserstoffsäure und Alkohol das Phenazinderivat der Formel II (Syst. No. 3632), mit Salzsäure und Alkohol die analoge Chlorverbindung.

**5. Aminoderivate des 2-Methyl-5-isopropyl-p-chinons**  $C_{10}H_{12}O_2 = O : C_6H_2(CH_3)[CH(CH_3)_2] : O$  (Bd. VII, S. 662).

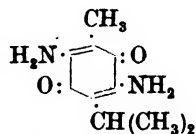
**3-Amino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon-imid-(1), 3-Amino-thymochinon-imid-(1)**  $C_{10}H_{14}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das salpetersaure Salz entsteht durch Einw. von Eisenchlorid auf salzsaures 2,6-Diamino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol (2,4-Diamino-thymol, Bd. XIII, S. 659) in Wasser in Gegenwart von Natriumnitrat; die freie Base wird durch Zusatz von Ammoniak zur Lösung des salpetersauren Salzes erhalten (KEHRMANN, PRAGER, B. 39, 3440). — Schwarzrotes Öl. —  $C_{10}H_{14}ON_2 + HNO_3$ . Schwarzwiolette Nadeln. In Wasser und Alkohol zerfließlich. — Pikrat  $C_{10}H_{14}ON_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Violettbraune Nadeln.



**3-Methylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3-Methylamino-thymochinon**  $C_{11}H_{16}O_2N = (CH_3 \cdot NH)C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. Entsteht neben 3,6-Bis-methylamino-thymochinon (s. u.) beim Behandeln einer kalten, nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösung von Thymochinon mit Methylamin; die Lösung wird mit viel Wasser gefällt und der Niederschlag mit Wasserdampf destilliert (ZINCKE, B. 14, 94, 97). — Dunkelviolette Blättchen (aus stark verdünntem Alkohol), schwarze Krystalle (aus Petroläther). F: 74°. Mit Wasserdampf leicht flüchtig. Ziemlich löslich in Wasser, sehr leicht in fast allen übrigen Lösungsmitteln. Die Lösungen sind tief violett gefärbt. — Wird in alkoh. Lösung von Salzsäure oder Schwefelsäure sehr leicht in Methylamin und 3-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 284) gespalten.

**3-Dimethylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3-Dimethylamino-thymochinon**  $C_{12}H_{17}O_2N = [(CH_3)_2N]C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. Man vermischt eine alkoh. Thymochinonlösung mit Dimethylamin, fällt nach einiger Zeit mit Wasser und destilliert das ausgefällte Öl mit Wasserdampf; das übergegangene Öl löst man in Äther und verdunstet die entwässerte Lösung (H. SCHULZ, B. 16, 900). — Dickes, intensiv gefärbtes Öl. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. Löst sich in verd. Säuren mit brauner Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure in Dimethylamin und 3-Oxy-thymochinon.

**3,6-Diamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3,6-Diamino-thymochinon**  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 2-tägiges Erhitzen von 1 g 6-Anilino-3-oxy-thymochinon (S. 256) mit 20 ccm des konzentriertesten alkoholischen Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbad (ANSCHÜTZ, LEATHER, A. 237, 115). — Dunkelblaue Krystalle. Krystallisiert aus Eisessig mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Eisessig in schwarzen Blättchen. Sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Petroläther, sehr wenig löslich in Alkohol, leicht in kochendem Eisessig. Löst sich sehr leicht in verd. Salzsäure.



**3,6-Bis-methylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-chinon, 3,6-Bis-methylamino-thymochinon**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = (CH_3 \cdot NH)_2C_6H(CH_3)[CH(CH_3)_2](O)_2$ . B. Entsteht neben 3-Methylamino-thymochinon beim Versetzen einer kalten konzentrierten alkoholischen Thymochinonlösung mit Methylamin; scheidet sich zum größten Teile beim Stehen der

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.



Lösung ab, der Rest wird durch wenig Wasser ausgefällt (ZINCKE, B. 14, 94). Entsteht auch bei der Einw. von Methylamin auf 3.6-Dibrom-thymochinon (Bd. VII, S. 668) (Z.) in methylalkoholischer Lösung (BOETERS, B. 35, 1507). — Rötlichviolette Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 203° (Z.; B.). Sublimiert von etwa 170° ab, z. T. unter Zersetzung (B.). Nicht flüchtig (Z.). Löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig (Z.). Unlöslich in Natronlauge (Z.). Löst sich mit gelber Farbe in konz. Schwefelsäure (B.). — Gibt mit Benzoylchlorid ein Dibenzoylderivat (Z.). Wird, in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure oder mit Ätzkali gekocht, leicht in Methylamin und 3.6-Dioxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 399) zerlegt (Z.).

3.6-Bis-äthylamino-2-methyl-5-isopropyl-p-quinon, 3.6-Bis-äthylamino-thymochinon  $C_{14}H_{22}O_2N_2 = (C_2H_5 \cdot NH)_2C_6(CH_3)(CH(CH_3)_2)(:O)_2$ . Violettrote Nadeln. F: 116°; ziemlich leicht löslich in Alkohol (FICHTER, A. 361, 397 Anm.).

6. Aminoderivat des 1-Methyl-4-äthyliden-2-äthylon-cyclohexen-(6)-ons-(5)  $C_{11}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \\ CO \quad \quad \quad CH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ .

1-Methyl-4-[ $\alpha$ -amino-äthyliden]-2-äthylon-cyclohexen-(6)-on-(5)  $C_{11}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C(NH_2) : C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \\ CO \quad \quad \quad CH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. Bd. VII, S. 863.

#### d) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-10}O_2$ .

1. Aminoderivat des 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthochinons-(1.4)  $C_{10}H_{10}O_2$  (Bd. VII, S. 687).

2-Anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthochinon-(1.4)  $C_{16}H_{16}O_2N = H_2C \cdot CH_2 \cdot C \cdot CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Amino-3-anilino-5.6.7.8-tetrahydro-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 663) durch Oxydation mit  $FeCl_3$  in salzsaurer Lösung (JACOBSON, TURNBULL, B. 31, 903). — Braunrote, metallischglänzende Flitter (aus Alkohol). F: 164°. Sublimiert unter Bildung eines violetten Dampfes. Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Äther, schwer in Ligroin; die Lösungen sind tiefrot gefärbt. Die anfangs blaue Lösung in Natronlauge entfärbt sich bald unter Abscheidung eines roten Niederschlages. Die blaue Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen farblos, bei stärkerem Erhitzen rot.

2. Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung  $C_{11}H_{13}O_2$ .

1-Methyl-4-[ $\alpha$ -amino-äthyliden]-2-äthylon-cyclohexadien-(2.6)-on-(5)  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C(NH_2) : C \begin{smallmatrix} CH : C(CO \cdot CH_3) \\ CO \quad \quad \quad CH \\ \quad \quad \quad CO \cdot CH_3 \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$  oder 5-Amino-1-methyl-2.4-diacetyl-benzol  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot CH_3$ . Vgl. die Verbindung  $C_{11}H_{13}O_2N$ , Bd. VIII, S. 294.

diacetyl-benzol  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot CH_3$ . Vgl. die Verbindung  $C_{11}H_{13}O_2N$ , Bd. VIII, S. 294.

3. Aminoderivate des ms-Benzyl-acetylacetons  $C_{12}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 689).

ms-[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetylaceton  $C_{12}H_{14}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ , besw. desmotrope Formen.

a) Präparat vom Schmelzpunkt 113°. B. Aus ms-Benzal-acetylaceton (Bd. VII, S. 706) und Anilin (RUDEMANN, WATSON, Soc. 85, 466). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°. — Zersetzt sich beim Erhitzen in Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Acetylaceton.

b) Präparat vom Schmelzpunkt 109°. B. Aus Acetylaceton (Bd. I, S. 777) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) bei Gegenwart einer Spur Natriumäthylat (SCHIFF, B. 31, 1393). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 109°. Gibt tief dunkelrote Eisenchloridreaktion.

c) Präparat vom Schmelzpunkt 103°. B. Durch Vermischen äquimolekularer Mengen Acetylaceton und Benzalanilin (SCHIFF, B. 31, 1393). — F: 103°. Ätherisches  $FeCl_3$  färbt die Benzollösung intensiv rot.

d) Präparat vom Schmelzpunkt 83—84°. *B.* Durch Zufügen einiger Tropfen Piperidin zu einem äquimolekularen Gemisch von Acetylaceton und Benzalanilin (SCHIFF, *B.* 31, 1392). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 83—84°. Ätherisches FeCl<sub>3</sub> rötet die Benzollösung schwach.

*ms* - [*α* - (3 - Chlor - anilino) - benzyl] - acetylaceton  $C_{18}H_{18}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4Cl) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Chlor-anilin und *ms*-Benzal-acetylaceton in Alkohol (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* 85, 1175). — Nadeln. *F.*: 93—94°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich in Äther.

*ms* - [*α* - (4 - Chlor - anilino) - benzyl] - acetylaceton  $C_{18}H_{18}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4Cl) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 4-Chlor-anilin und *ms*-Benzal-acetylaceton in Alkohol (R., W., *Soc.* 85, 1175). — Prismen. *F.*: 99°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Äther.

*ms* - [*α* - *m* - Toluidino - benzyl] - acetylaceton  $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus *m*-Toluidin und *ms*-Benzal-acetylaceton (R., W., *Soc.* 85, 1174). — Nadeln. *F.*: 99—100°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol, ziemlich in Äther.

*ms* - [*α* - *p* - Toluidino - benzyl] - acetylaceton  $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus *p*-Toluidin und *ms*-Benzal-acetylaceton (R., W., *Soc.* 85, 1174). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 96°. — Zerfällt bei der Destillation im Vakuum in Acetylaceton und Benzal-*p*-toluidin (Bd. XII, S. 910).

*ms* - [*α* - (β - Naphthylamino) - benzyl] - acetylaceton  $C_{22}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus β-Naphthylamin und *ms*-Benzal-acetylaceton in Alkohol (R., W., *Soc.* 85, 1175). — Nadeln. *F.*: 114°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

### e) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-12}O_2$ .

#### Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{12}H_{12}O_2$ .

1. *Aminoderivat des ms-Benzal-acetylacetons*  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 706).

*ms* - [4 - Dimethylamino - benzal] - acetylaceton  $C_{14}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Acetylaceton (Bd. I, S. 777) auf dem Wasserbade unter Zusatz einiger Tropfen Piperidin (SACHS, STEINERT, *B.* 37, 1744). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 95°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

2. *Aminoderivat des α-Äthyliden-α-benzoyl-acetons*  $C_{12}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3) : CH \cdot CH_3$ .

*α* - [*α* - Anilino - äthyliden] - *α* - benzoyl - acetone  $C_{13}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3) : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit Diacetylbenzoylmethan-monoanil  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 212.

### f) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ .

#### 1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$ .

1. *Aminoderivate des Naphthochinons-(1.2)*  $C_{10}H_6O_2$  (Bd. VII, S. 709).

3 - Acetamino - naphthochinon - (1.2)  $C_{12}H_8O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} - \text{CO} \\ \text{CH} = \text{C} : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot B.$

Durch Oxydation von 3-Acetamino-1.2-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 803) mit schwefelsaurer  $Na_2Cr_2O_7$ -Lösung unter Kühlung (KEHRMANN, ZIMMERLI, *B.* 31, 2406). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 214—216°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit dunkelblutroter Farbe. Reagiert mit  $NH_3$  und Monoaminen leicht unter Ersatz des Wasserstoffatoms in Stellung 4.

4-Chlor-3-acetamino-naphthochinon-(1.2)  $C_{12}H_7O_3NCl = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} - \text{CO} \\ \text{CCl} : \text{C} : \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}.$

*B.* Durch Einw. schwefelsaurer Chromsäurelösung auf das aus 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) und konz. Salzsäure in Eisessig entstehende Additionsprodukt (KEHRMANN,

ZIMMERLI, B. 31, 2407). — Granatrote Prismen (aus Alkohol). Schmilzt bei ca.  $170^\circ$  unter Zersetzung. — Wird von warmer, verdünnter Natronlauge mit blutroter Farbe gelöst. Auf Säurezusatz wird diese Lösung goldgelb und scheidet 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) ab.

**4-Amino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), Bd. VIII, S. 302.

**4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)**  $C_{10}H_5ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{NH}) \text{:} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-diimid, Bd. VIII, S. 303.

**4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)**  $C_{10}H_5ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C:NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 161.

**4-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)**  $C_{10}H_5O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \text{:} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \text{=CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)-oxim-(1), Bd. VIII, S. 304.

**4-Anilino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 223.

**4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)**  $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4), Bd. XII, S. 642.

**4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2)**  $C_{22}H_{16}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 163.

**4-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-chlor-anil]-(2)**  $C_{22}H_{14}ON_2Cl_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-chlor-anil]-(4), (S. 164).

**4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-brom-anil]-(2)**  $C_{22}H_{14}ON_2Br_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4), S. 165.

**4-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-nitro-anil]-(2)**  $C_{22}H_{14}O_5N_4 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-nitro-anil]-(4), S. 165.

**4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-dianil**  $C_{26}H_{21}N_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{:} \text{C:N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-dianil, S. 165.

**4-Äthylanilino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5] \text{:} \text{CH} \end{array}$  B.  
Durch Erhitzen von  $\beta$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit Äthylanilin und Alkohol (ELS-BACH, B. 15, 691). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F:  $165^\circ$ . Unlöslich in verdünnter, kalter Natronlauge. — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak, aber nicht durch Wasser gefällt. — Zerfällt leicht beim Kochen mit verd. Salzsäure in Oxy-naphthochinon (Bd. VIII, S. 300) und Äthylanilin.

**4-o-Toluidino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4), Bd. XII, S. 790.

**4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \text{:} \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4), Bd. XII, S. 917.

**4 - p - Toluidino - naphthochinon - (1.2) - [p - tolylimid] - (2)**  $C_{24}H_{20}ON_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{C(NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4), S. 166.

**4 - p - Toluidino - naphthochinon - (1.2) - bis - p - tolylimid**  $C_{31}H_{27}N_3 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C:N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{C(NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : \text{CH} \end{array} \text{C:N} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid, S. 166.

**4 - [2.4.5 - Trimethyl - anilino] - naphthochinon - (1.2) - [2.4.5 - trimethyl - anil] - (2)**  
 $C_{28}H_{28}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \\ \text{C(NH} \cdot C_6H_2(CH_3)_3) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-[2.4.5-Tri-methyl-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(4), S. 166.

**4 - α - Naphthylamino - naphthochinon - (1.2) - [α - naphthylimid] - (2)**  $C_{30}H_{20}ON_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot C_{10}H_7 \\ \text{C(NH} \cdot C_{10}H_7) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-α-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[α-naphthylimid]-(4), S. 166.

**4 - β - Naphthylamino - naphthochinon - (1.2) - [β - naphthylimid] - (2)**  $C_{30}H_{20}ON_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{C:N} \cdot C_{10}H_7 \\ \text{C(NH} \cdot C_{10}H_7) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-β-Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[β-naphthylimid]-(4) S. 166.

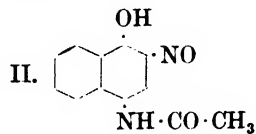
**4 - [5 - Oxy - naphthyl - (1) - amino] - naphthochinon - (1.2)**  $C_{20}H_{13}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH} \cdot C_{10}H_6 \cdot OH) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[5-oxy-naphthyl-(1)-imid]-(4), Bd. XIII, S. 671.

**4 - [7 - Oxy - naphthyl - (2) - amino] - naphthochinon - (1.2)**  $C_{20}H_{13}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH} \cdot C_{10}H_6 \cdot OH) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[7-oxy-naphthyl-(2)-imid]-(4), Bd. XIII, S. 685.

**4 - [4 - Acetyl - anilino] - naphthochinon - (1.2)**  $C_{18}H_{13}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-acetyl-anil]-(4), S. 48.

**4 - Acetamino - naphthochinon - (1.2)**  $C_{12}H_9O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH} \cdot CO \cdot CH_3) : \text{CH} \end{array}$  ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4), Rd. VIII, S. 303.

**4 - Acetamino - naphthochinon - (1.2) - oxim-(2)** bzw. **2 - Nitroso - 4 - acetamino - naphthol-(1)**  $C_{12}H_{10}O_3N_2$ , Formel I bzw. II.  
 B. Man versetzt eine Lösung von 4-Acetamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 669) in der berechneten Menge verdünnter Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und säuert unter Kühlung mit verd. Salzsäure an (WITT, DEDICHEN, B. 29, 2953). — Goldglänzende Nadeln (aus Eisessig). F: 203°. Löslich in Alkalien mit goldgelber Farbe.



**3-Chlor-4-amino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{10}H_6O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH}_2) : \text{CCl} \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), Bd. VIII, S. 305.

**3-Chlor-4-methylamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{11}H_8O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH} \cdot CH_3) : \text{CCl} \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4), Bd. VIII, S. 305.

**3 - Chlor - 4 - anilino - naphthochinon - (1.2)**  $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH} \cdot C_6H_5) : \text{CCl} \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil (4), Bd. XII, S. 225.

**3 - Brom - 4 - amino - naphthochinon - (1.2)**  $C_{10}H_6O_2NBr = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(NH}_2) : \text{CBr} \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), Bd. VIII, S. 307.

**8-Brom-4-anilino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{CO} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_5) & : \text{C}Br \end{matrix}$   
ist desmotrop mit 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 225.

**3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{16}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{CO} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_5) & : \text{C} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$   
ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 225.

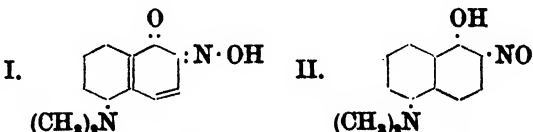
**3-Nitro-4-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)**  $C_{16}H_8O_4N_2Br =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{CO} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_4Br) & : \text{C} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4), Bd. XII, S. 642.

**3-Nitro-4-anilino-naphthochinon-(1.2)-anil-(2)**  $C_{22}H_{14}O_4N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{C} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_5) & : \text{C} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 3-Nitro-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 171.

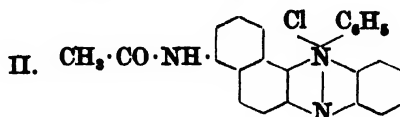
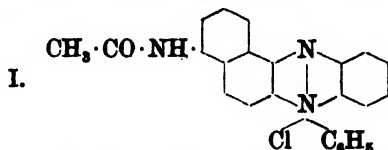
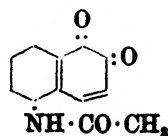
**3-Nitro-4-o-toluidino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{17}H_{12}O_4N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{CO} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) & : \text{C} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[o-tolylimid]-(4), Bd. XII, 791.

**3-Nitro-4-p-toluidino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{17}H_{12}O_4N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} & \text{---} & \text{CO} \\ & \diagdown & \diagup \\ & \text{C}(\text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3) & : \text{C} \cdot \text{NO}_2 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4), Bd. XII, S. 918.

**5-Dimethylamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)** bzw. **2-Nitroso-5-dimethylamino-naphthol-(1)**  $C_{13}H_{13}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Durch Behandlung von 5-Dimethylamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 870) mit Natriumnitrit in Eisessig-Lösung unter Kühlung (FUSSENGER, B. 35, 980). — Gelbe Nadeln (aus Äther). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen mit  $\alpha$ -Naphthylamin und Eisessig einen violetten Farbstoff, mit 3-Dimethylamino-phenol einen grünlichblauen Farbstoff.

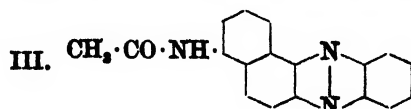
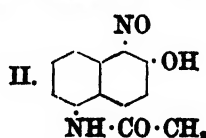
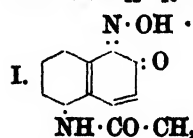


**5-Acetamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{15}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von 1-Amino-5-acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 687) in verdünnter, wäßriger Lösung mit einer Lösung von Kaliumdichromat in Schwefelsäure (KEHRMANN, DENK, B. 33, 3298). — Ziegelrote Nadelchen (aus Chloroform). Schmilzt bei 150–160° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig und Benzol



mit orangeroter Farbe; rotviolett löslich in konz. Schwefelsäure. — Liefert mit o-Phenylendiamin hellgelbe Nadelchen eines Azins, mit salzsauerm N-Phenyl-o-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 16) ein Gemisch der Verbindungen I und II (Syst. No. 3722).

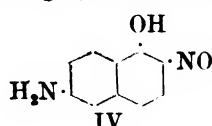
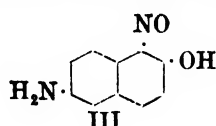
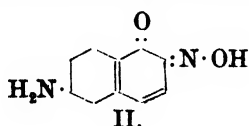
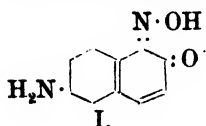
**5-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bzw. **1-Nitroso-5-acetamino-naphthol-(2)**  $C_{15}H_{13}O_3N_2$ , Formel I bzw. II. B. Durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure



zu einer Lösung von 5-Acetamino-naphthol-(2)-natrium und  $1\frac{1}{2}$  der theoretischen Menge Natriumnitrit in Wasser, Lösen des ausfallenden Produkts durch Zutropfen von Natronlauge, erneutes Ansäuern und längeres Stehenlassen der Mischung (KEHRMANN, DENK, B. 33,

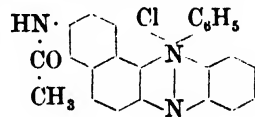
3297). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Gibt beim Erwärmen mit o-Phenylendiamin in Eisessig das Acetamino-naphthophenazin, Formel III auf S. 158 (Syst. No. 3722) (ULLMANN, HEISLER, B. 42, 4268). — Das Natriumsalz ist hellgrün gefärbt (K., D.).

**6-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1 oder 2)** bzw. **1 oder 2-Nitroso-6-amino-naphthol-(2 oder 1)**  $C_{10}H_8O_2N_2$ , Formel I oder II bzw. III oder IV. B. Durch Kochen von 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-monoxim (s. u.) mit verd. Natronlauge (KEHRMANN,



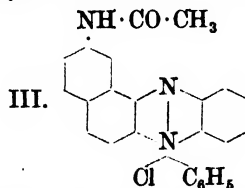
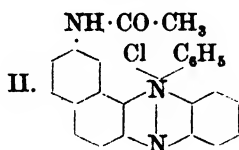
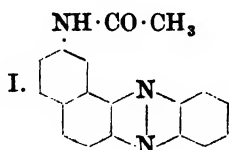
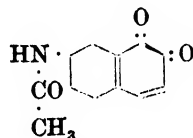
MATIS, B. 31, 2417). — Fällt aus der alkal. Lösung in roten Nadelchen aus, die sich binnen kurzer Zeit in gelbe Krystalle umwandeln. Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol), die sich bei 190° zersetzen. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Bildet mit verd. Mineralsäuren hellgelbe Salze, die von viel Wasser zerlegt werden.

**6-Acetamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{12}H_{10}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(O)_2$ . Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, RAVINSON, B. 32, 929. — B. Durch Oxydation von 1.6-Bis-acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 687) mit  $Na_2Cr_2O_7$  in Eisessig (K., MATIS, B. 31, 2414). — Dunkelrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 180°; konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutziggriener, nach dem Verdünnen mit Wasser hellgrüner Farbe (K., M.). — Kondensiert sich mit salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin zu dem Acetamino-naphthophenazin-chlorphenylat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3722) (K., P.).



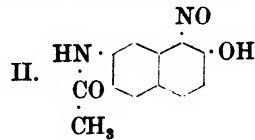
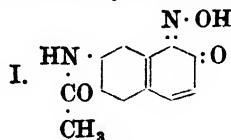
**6-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1 oder 2)** bzw. **1 oder 2-Nitroso-6-acetamino-naphthol-(2 oder 1)**  $C_{12}H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(O)_2 \cdot N \cdot OH$  bzw.  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot NO$ . B. Durch Erhitzen von 6-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (s. o.) mit  $1\frac{1}{2}$ —2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in wäbr.-alkoh. Lösung (K., M., B. 31, 2416). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 230°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Goldgelbe Nadeln. Unlöslich in konz. Natronlauge.

**7-Acetamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{12}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation des 1-Amino-7-acetaminonaphthols-(2) (Bd. XIII, S. 687) mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1540). — Fast schwarze, lange Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 224° (Zers.); schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig mit blutroter Farbe; Lösung in konz. Schwefelsäure grün, auf Wasserzusatz gelbbraun (K., W., B. 33, 1540). — Gibt mit salzsaurem o-Phenylendiamin das Acetamino-naphthophenazin der Formel I (Syst. No. 3722) (K., W., B. 33,

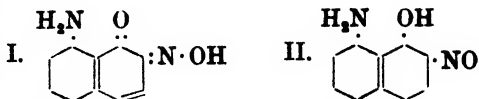


1541), mit salzsaurem N-Phenyl-o-phenylendiamin ein Gemisch des Chlorphenylats der Formel II mit wenig Chlorphenylat der Formel III (Syst. No. 3722) (K., W., B. 33, 1543).

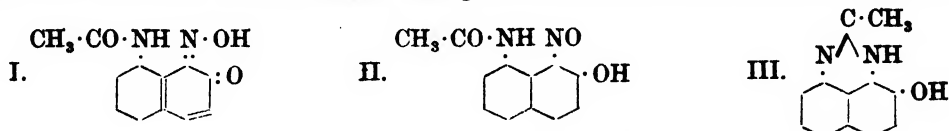
**7-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bzw. **1-Nitroso-7-acetaminonaphthol-(2)**  $C_{12}H_9O_3N_2$ , Formel I bzw. II. B. Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf 7-Acetamino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 685) (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1538). — Gelbrote Blätter (aus Benzol). Zersetzt sich bei ca. 220°, ohne zu schmelzen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Essigsäure. Lösung in konz. Schwefelsäure orangerot, in verd. Alkali grünlich-gelb. Aus der alkal. Lösung fallen verd. Säuren eine dunkelrote, krystallinische Form, welche sich langsam beim Stehen, rasch beim Aufkochen der Flüssigkeit in ein hellgelbes, krystallinisches Pulver verwandelt.



**8-Amino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(3)** bzw. **2-Nitroso-8-amino-naphthol-(1)**  $C_{10}H_8O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Entsteht, wenn 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 672) in konzentrierter, stark salzsaurer alkoholischer Lösung bei  $-8^\circ$  mit salpetriger Säure reagiert (FICHTER, GAGEUR, B. 39, 3337). —  $C_{10}H_8O_2N_2 + HCl$ . Grüne Nadelchen (aus Alkohol + Benzol). Zersetzt sich noch nicht bei  $250^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol; schwer löslich in Benzol und Petroläther. Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht salzsaures 2.8-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674).

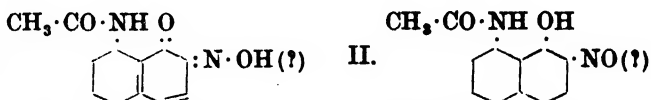


**8-Acetamino-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)** bzw. **1-Nitroso-8-acetaminonaphthol-(2)**  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Man versetzt 8-Acetaminonaphthol-(2) (Bd. XIII, S. 686) in verdünnt-alkal. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und säuert mit



verd. Schwefelsäure an (KEHRMANN, ENGELKE, B. 42, 351). — Goldgelbe Nadelchen (aus Wasser). F:  $133-134^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser; ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol mit goldgelber Farbe. — Liefert beim Behandeln mit Zinnchlorür und Salzsäure das Oxymethylperimidin der Formel III (Syst. No. 3512).

**8-Acetaminonaphthochinon-(1.2)-oxim-(2)** bzw. **2-Nitroso-8-acetaminonaphthol-(1)**  $C_{12}H_{10}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Beim Behandeln des 8-Acetaminonaphthols-(1) (Bd. XIII, S. 672) mit salpetriger Säure (FICHTER, GAGEUR, B. 39, 3332). — Braunrote Nadeln (aus absol. Alkohol). Zersetzt sich bei  $175-180^\circ$ .



**3.4-Dianilino-naphthochinon-(1.2)-dianil(?)**  $C_{24}H_{18}N_4(?)$  =  $C_6H_4 \begin{cases} C(N \cdot C_6H_5) \cdot C(N \cdot C_6H_5) \\ C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \end{cases} (?)$  ist desmotrop mit 2.3-Dianilino-naphthochinon-(1.4)-dianil(?), S. 172.

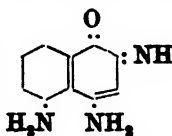
**3.4-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[ $\alpha$ -naphthylimid]-(2)(?)**  $C_{40}H_{28}ON_3$  =  $C_6H_4 \begin{cases} CO \text{---} C(N \cdot C_{10}H_7) \\ C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot C(NH \cdot C_{10}H_7) \end{cases} (?)$  ist desmotrop mit 2.3-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-mono- $\alpha$ -naphthylimid(?), S. 172.

**4-Amino-3-acetaminonaphthochinon-(1.2)**  $C_{12}H_{10}O_2N_2$  =  $C_6H_4 \begin{cases} CO \text{---} CO \\ C(NH_2) \cdot C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \end{cases}$  ist desmotrop mit 3-Acetamin-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 260.

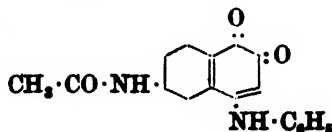
**4-Methylamino-3-acetaminonaphthochinon-(1.2)**  $C_{13}H_{11}O_2N_2$  =  $C_{10}H_4(O)_2(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 3-Acetamin-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4), S. 261.

**4-Anilino-3-acetaminonaphthochinon-(1.2)**  $C_{14}H_{11}O_2N_2$  =  $C_{10}H_4(O)_2(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 3-Acetamin-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 261.

**4.5-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)**  $C_{10}H_8ON_3$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 172.



**4-Anilino-6-acetaminonaphthochinon-(1.2)**  $C_{15}H_{14}O_2N_2$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 6-Acetamin-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 261.

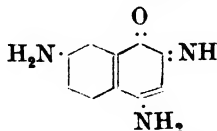




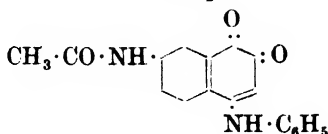
**4.7 - Diamino - naphthochinon - (1.2)**  $C_{10}H_8O_2N_2$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 262.



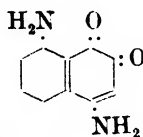
**4.7 - Diamino - naphthochinon - (1.2) - imid - (2)**  $C_{10}H_8ON_3$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 173.



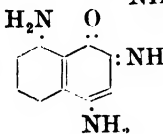
**4-Anilino-7-acetamino-naphthochinon - (1.2)**  $C_{18}H_{14}O_3N_2$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 7-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4), S. 262.



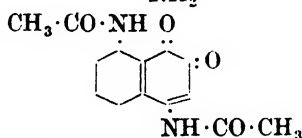
**4.8 - Diamino - naphthochinon - (1.2)**  $C_{10}H_8O_2N_2$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 262.



**4.8 - Diamino - naphthochinon - (1.2) - imid - (2)**  $C_{10}H_8ON_3$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4), S. 173.



**4.8 - Bis - acetamino - naphthochinon - (1.2)**  $C_{14}H_{12}O_4N_2$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4), S. 263.



## 2. Aminoderivate des Naphthochinons-(1.4) $C_{10}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 724).

### Monoaminoderivate des Naphthochinons-(1.4).

#### 2-Amino-naphthochinon-(1.4) und seine Derivate.

**2-Amino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_7O_2N$  =  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{matrix}$ . B. Durch 1-stdg.

Erhitzen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) (S. 167) mit 20 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad (MEERSON, B. 21, 2517). Beim Kochen von 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit ammoniakhaltigem Wasser; man entfernt gleichzeitig gebildetes 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) durch Extraktion mit kalter verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, B. 27, 3338). Aus 3-Jod-2-amino-naphthochinon-(1.4) (S. 171) in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (K., MASCIONI, B. 28, 348). — Braune Blättchen oder granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 202—203° (K.; K., MA.), 200° (ME.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Eisessig; unlöslich in verd. Alkalien (K.). — Mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht 2-Amino-1.4-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) (K.). —  $C_{10}H_7O_2N + H_2SO_4$ . Rötliche Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt (ME.).

**2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bzw. 4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)**  $C_{10}H_8ON_2$  =  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{CH} \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdots \text{C} \cdot \text{NH} \\ \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{CH} \end{matrix}$  („Diimidonaphthol“).

B. Entsteht durch Einw. des Luftsauerstoffs auf eine mit Kalilauge übersättigte Lösung von salzsaurem 2.4-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674) (MARTIUS, GRIESS, A. 154, 377). — Darst. Man reduziert 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) mit Zinn und Salzsäure, fällt das gelöste Zinn durch Zinkstreifen und versetzt die abgegossene Lösung mit Eisenchlorid; das gefällte salzsaure 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) wird mit verd. Salzsäure gewaschen und dann durch Ammoniak zerlegt (GRAEBE, LUDWIG, A. 154, 312). — Gelbe Krystalle (aus verdunstendem Alkohol). Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol (GRAEBE, L.). — Mit Reduktionsmitteln (Schwefelwasserstoff, Schwefel-

ammonium, Natriumamalgam, Zinnchlorür, Eisen und Essigsäure, Zink und Schwefelsäure, Zinn und Salzsäure) entsteht 2,4-Diamino-naphthol-(1) (GRAEBE, L.). Durch Behandeln einer heißen wäßrigen Lösung des salzsauren Salzes mit Brom erhält man 2-[ $\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha$ -imino-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 817) und  $\beta,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) (KRONFELD, B. 17, 716; ZINCKE, GERLAND, B. 20, 3216). Beim Kochen mit Wasser oder wasserhaltigem Alkohol entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) (MA., GRI.), beim Kochen mit ammoniakhaltigem Wasser außerdem 2-Amino-naphthochinon-(1,4) (KEHRMANN, B. 27, 3338; vgl. GRAEBE, L.). Erhitzen mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure im Druckrohr auf  $120^\circ$  (GRAEBE, L.) oder Eintragen des salzsauren Salzes in siedende mäßig konzentrierte Sodalösung führt zu 2-Oxy-naphthochinon-(1,4) (Bd. VIII, S. 300) (DIEHL, MERZ, B. 11, 1315). Das salzsaure Salz liefert mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Gemisch von 2-Acetamino-naphthochinon-(1,4) (S. 167) und 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-acetimid-(4) (bezw. 4-Acetamino-naphthochinon-(1,2), Bd. VIII, S. 303) (KE., B. 27, 3346). Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Anilin wird 2-Anilino-naphthochinon-(1,4)-anil-(4) (S. 163) gebildet (GOßS, B. 13, 124). —  $C_{10}H_8ON_2 + HCl$  (GRAEBE, L.). Im durchfallenden Licht dunkelrote, im auffallenden grün metallglänzende Säulen und Tafeln. Monoklin prismatisch (GROTH, A. 154, 315; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 392). Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol, schwer in verdünnter, fast unlöslich in starker Salzsäure (GRAEBE, L.). —  $C_{10}H_8ON_2 + H_2SO_4$ . Rote Prismen, sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (GRAEBE, L.). —  $C_{10}H_8ON_2 + H_2CrO_4$ . Rote Nadeln; bei  $12,5^\circ$  löslich in 767 Tln. Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (DIEHL, MERZ, B. 11, 1316). —  $2 C_{10}H_8ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Rote Nadeln; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (GRAEBE, L.).

**2-Amino-naphthochinon-(1,4)-oxim-(1)** bzw. **4-Nitroso-3-amino-naphthol-(1)**  
 $C_{10}H_8O_2N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} C(:N \cdot OH) \cdot C \cdot NH_2 \\ \parallel \\ CO \end{matrix} \cdot CH$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} C(NO) \cdot C \cdot NH_2 \\ \parallel \\ C(OH) \cdot CH \end{matrix}$ . B. Man versetzt eine alkoh. Suspension von 2-Amino-naphthochinon-(1,4) mit 2 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin, dann mit Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaktion und säuert nach einer Stunde mit verd. Essigsäure an (KEHRMANN, HERTZ, B. 29, 1418). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $220-230^\circ$ . — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol entsteht 4-Amino-1,3-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 804).

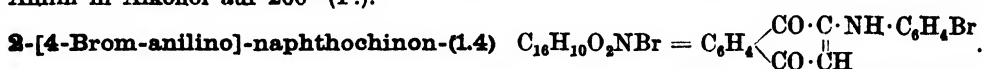
**2-Methylamino-naphthochinon-(1,4)**  $C_{11}H_9O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C \cdot NH \cdot CH_3 \\ \parallel \\ CO \cdot CH \end{matrix}$ . B. Man versetzt eine alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) mit einer überschüssigen, durch Essigsäure neutralisierten Lösung von Methylamin, verdunstet nahezu zur Trockne, gibt Wasser hinzu, löst den Niederschlag in Alkohol und behandelt die Lösung mit Tierkohle (PLIMPTON, Soc. 37, 640). — Rote Nadeln. F:  $232^\circ$  (P.),  $225^\circ$  (ZINCKE, B. 12, 1646). Leicht löslich in Alkohol (P.).

**2-Dimethylamino-naphthochinon-(1,4)**  $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C \cdot N(CH_3)_2 \\ \parallel \\ CO \cdot CH \end{matrix}$ . B. Durch Stehenlassen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Naphthochinon mit essigsaurem Dimethylamin an der Luft (PLIMPTON, Soc. 37, 642). — Rote Nadeln. F:  $118^\circ$ .

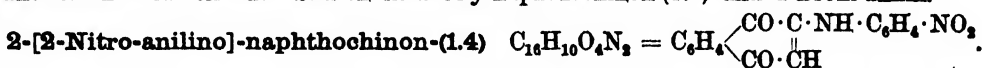
**2-Äthylamino-naphthochinon-(1,4)**  $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_2H_5 \\ \parallel \\ CO \cdot CH \end{matrix}$ . B. Aus  $\alpha$ -Naphthochinon in Alkohol mit essigsaurem Äthylamin (PLIMPTON, Soc. 37, 640). — Orangefarbene Nadeln. F:  $139-140^\circ$  (ZINCKE, B. 12, 1646; P.). Sublimiert unzersetzt (P.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Petroläther (P.).

**2-Anilino-naphthochinon-(1,4)**  $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \parallel \\ CO \cdot CH \end{matrix}$ . B. Man erwärmt  $\alpha$ -Naphthochinon mit überschüssigem Anilin in Alkohol kurze Zeit auf dem Wasserbad und versetzt dann mit verd. Essigsäure (ZINCKE, B. 12, 1645; PLIMPTON, Soc. 37, 635). Aus 1,4-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 979) und Anilin in Alkohol beim Stehen an der Luft (Z., B. 12, 1646). Durch kurzes Kochen von 2-Oxy-naphthochinon-(1,4) (Bd. VIII, S. 300) mit essigsaurem Anilin und Eisessig (LIEBERMANN, B. 14, 1666; L., JACOBSON, A. 211, 82). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223) bei längerem Kochen mit Eisessig (Z., B. 14, 1494), wobei als Zwischenprodukt 2-Oxy-naphthochinon-(1,4) auftritt (L.; L., J.). Neben 2-Anilino-naphthochinon-(1,4)-anil-(4) (S. 163) beim Erhitzen der O-Alkylderivate des 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-anils-(4) (Bd. XII, S. 225) mit Essigsäure (Z., B. 15, 283). Bei kurzem Kochen von 3-Jod-2-oxy-naphthochinon-(1,4) (Bd. VIII, S. 307) mit Anilin in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (KEHRMANN, MASCIONI, B. 28, 348). Aus Anilin und 3,4-Dioxy-1,2-dioxy-naphthalin-tetrahydrid-(1,2,3,4) (Bd. VIII, S. 410) in Alkohol

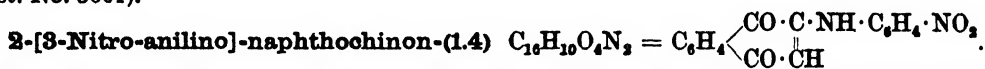
(Z., B. 25, 1178). Aus dem durch längeres Kochen von 1.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978) mit Anilin entstehenden, nicht näher beschriebenen 3-Anilino-naphthol-(1) beim Stehen der alkal. Lösung an der Luft (FRIEDLÄNDER, RÜDT, B. 29, 1612). Bei der Oxydation von 4-Amino-3-anilino-naphthol-(1)-äthyläther (Bd. XIII, S. 675) mit verd. Salpetersäure oder mit Eisenchlorid in Eisessig + Salzsäure (WITT, SCHMIDT, B. 25, 1015). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) bei 8—10-stdg. Kochen mit Eisessig (O. FISCHER, HEPP, B. 25, 2732). Aus 4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) beim Erhitzen mit 80%iger Essigsäure auf 130° im Druckrohr (O. F., H.). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190—191° (Z., B. 12, 1645; P.); sublimiert bei höherer Temperatur unzersetzt in roten Nadelchen (Z., B. 12, 1645). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther, schwerer in Alkohol, fast unlöslich in Petroläther (P.). Mit carminroter Farbe löslich in konz. Schwefelsäure, daraus durch Wasser unverändert wieder fällbar (P.). Unlöslich in kalten wäßrigen Alkalien (L.), mit purpurroter Farbe löslich in alkoh. Kalilauge (Z., B. 12, 1645; P.). — Beim Erhitzen mit Zink und Salzsäure in Alkohol entsteht 1.4-Dioxy-naphthalin (Z., B. 12, 1646). Wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge (L.; L., J.) oder mit alkoh. Schwefelsäure in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und Anilin gespalten. Reagiert nicht mit Essigsäureanhydrid, Acetylchlorid (Z., B. 12, 1645) oder Benzoessäureanhydrid (P.). Verändert sich nicht beim Erhitzen mit Anilin in Alkohol auf 200° (P.).



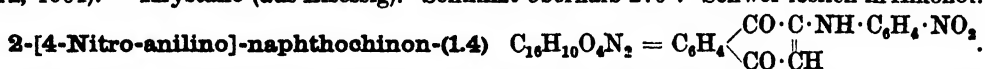
B. Durch Einw. von 4-Brom-anilin auf  $\alpha$ -Naphthochinon oder auf 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) (BALTZER, B. 14, 1902). Aus 3-Brom-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 171) mit alkoh. Kali (B.). — Rote Nadeln (aus Eisessig oder Toluol). F: 266—269°. — Zerfällt durch Alkalien oder Säuren in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 4-Brom-anilin.



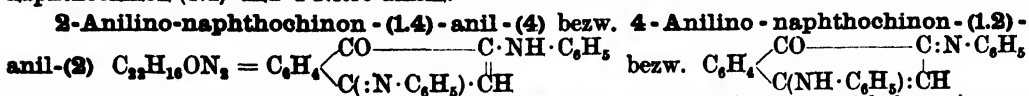
B. Bei 4-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthochinon mit 2-Nitro-anilin und wenig Eisessig auf 120° (LEICESTER, B. 23, 2797). — Strohgelbe Krystalle (aus Alkohol). Orangefarben löslich in heißem Alkohol. — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium die Verbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot N \\ \diagdown CO \cdot C \cdot N \end{matrix} C_6H_4$  (Syst. No. 3601).



B. Durch längeres Kochen von  $\alpha$ -Naphthochinon mit 3-Nitro-anilin und Alkohol (BALTZER, B. 14, 1904). — Krystalle (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 270°. Schwer löslich in Alkohol.



B. Aus 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) in Alkohol mit rauchender Salpetersäure oder mit salpetriger Säure (BALTZER, B. 14, 1904). Aus  $\alpha$ -Naphthochinon und 4-Nitro-anilin in Alkohol bei längerem Kochen, besser durch Erhitzen im geschlossenen Rohr (B.). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) und 4-Nitro-anilin in Eisessig (B.). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt nicht bis 270°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Toluol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert wieder fällbar. — Beim Erwärmen mit alkoh. Schwefelammonium entsteht 2-[4-Amino-anilino]-naphthochinon-(1.4). Wird beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure langsam zerlegt in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 4-Nitro-anilin.



(„Naphthochinondianilid“). B. Aus Nitrosobenzol (Bd. V, S. 230) in eiskaltem Aceton und  $\alpha$ -Naphthol (Bd. VI, S. 596) in acetonhaltiger wäßriger Natronlauge (A. EULER, H. EULER, B. 39, 1042). Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit ca. 3 Tln. Anilin bis nahe zum Sieden (MELDOLA, Soc. 45, 156). Durch Einw. von Anilin auf das aus  $\alpha$ -Naphthol durch Einw. von Chlor entstehende Trichloroxonaphthalindihydrid (Bd. VII, S. 387) (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1039). Beim Kochen von  $\beta$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 709) mit überschüssigem Anilin in Alkohol (Z., B. 15, 481). Aus Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(2) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid (Bd. VII, S. 726) mit Anilin in warmem Alkohol (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, B. 27, 243). Durch Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder von Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) oder von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) mit Anilin in Eisessig (BRÖMME, B. 21, 393). Durch 1/2-stdg. Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)

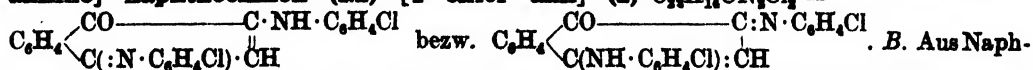
(Bd. VII, S. 715) mit Anilin in Eisessig (FUCHS, B. 8, 1023; BRÖMME, B. 21, 393). Aus 2-Äthoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 302) beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung (Z., B. 14, 1900 Anm. 3). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung (Z., B. 15, 481). Aus 3.4-Dioxy-1.2-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Bd. VIII, S. 410) und Anilin in Eisessig (Z., B. 25, 1178). Neben 2.2'-Dianilino-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4')-dianil-(4.4') (S. 232) beim Erhitzen von Dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4') (Bd. VII, S. 901) mit Anilin und wenig Alkohol (KORN, B. 17, 3023). Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) durch Erhitzen mit Anilin in Eisessig oder mit Anilin und salzsaurem Anilin auf ca. 120° (BÖNIGER, B. 27, 28). Aus dem Anilinsalz der Naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 334) beim Erhitzen mit Anilin im Druckrohr auf 130—140° (CONRAD, W. FISCHER, A. 273, 113). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223) beim Erhitzen mit Anilin in essigsaurer Lösung (Z., B. 15, 481). Neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (S. 162) aus den O-Alkylderivaten des 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anils-(4) (Bd. XII, S. 225) beim Erhitzen mit Essigsäure (Z., B. 15, 283), glatt beim Erhitzen mit Anilin (Z., B. 15, 481). Aus salzsaurem Naphthochinon-(1.4)-anil-oxim (Bd. XII, S. 210) beim Erhitzen mit Anilin in 50%iger Essigsäure (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 234). Durch Erhitzen von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 161) mit ca. 2 Mol.-Gew. Anilin auf 100—130° (GOES, B. 13, 124). Aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119) mit Anilin und salzsaurem Anilin bei 100° (O. FR., H., B. 21, 679; A. 256, 234). Durch Erhitzen des (nicht näher beschriebenen) 4-[4-Chlor-benzolazo]-naphthols-(1) mit Anilin (O. FR., H., B. 21, 681). Durch Erhitzen von 4-Benzolazo-1-amino-naphthalin (Syst. No. 2180), 4-Benzolazo-1-äthylamino-naphthalin (Syst. No. 2180) oder 4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) mit Anilin und salzsaurem Anilin in 50%iger Essigsäure (O. FR., H., A. 256, 234).

Durch Einw. von Anilin auf Diketotetrahydronaphthylendioxyd  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH \\ \diagdown CO \cdot CH \end{matrix} O$  (Syst. No. 2480) in Eisessig (Z., B. 25, 3607).

Rote metallglänzende Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 182° (GOES, B. 13, 124), 180—181° (FUCHS, B. 8, 1024), 179—180° (ZINCKE, B. 15, 482). In kleinen Mengen unzersetzt sublimierbar (BRÖMME, B. 21, 393). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol (G.), leichter in heißem Alkohol, ferner in Benzol und Toluol (Z., B. 15, 482), Ligroin, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Anilin (BR.). In Äther nach A. EULER, H. EULER (B. 39, 1042) unlöslich, nach BR. löslich, nach G. sehr leicht löslich. Unlöslich in verdünnten, leicht löslich in konz. Säuren mit violetter Farbe (BR.). Die fuchsinrote Lösung in Eisessig wird beim Kochen orange (MELDOLA, Soc. 45, 157); beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich die Verbindung zum größten Teil wieder aus (Z., B. 15, 482). Dunkelviolett löslich in konz. Schwefelsäure; beim Erhitzen wird die Lösung braun (BR.). Unlöslich in wäbr. Alkalien (BR.). Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert (Z., B. 15, 483). — Gibt in alkoh. Lösung mit Zinkstaub eine Küpe; mit Zinkstaub und einem Gemisch von Eisessig, Schwefelsäure und Wasser entstehen Anilin und Naphthalin (O. FR., H., B. 21, 680). Gibt mit Salpeterschwefelsäure 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-nitro-anil]-(4) (S. 165) (BR.). Erhitzen mit alkoh. Salzsäure auf 150° führt zur Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) und Anilin; bei 180° entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (BR.). Beim Erhitzen mit alkoholisch-wäbriger Schwefelsäure im Druckrohr auf 115—120° entsteht 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (O. FR., H., B. 21, 680). Beim Erhitzen von Anilinonaphthochinonanil mit Anilin und dessen salzsaurem Salz auf 130—160° entsteht Phenylrosindulin (Syst. No. 3722) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 45370; *Frdl.* 2, 203; O. FR., H., B. 21, 2621; A. 256, 235).

$C_{22}H_{16}ON_2 + HCl$ . Goldgrüne glänzende Krystalle oder Blättchen; sehr leicht löslich in Alkohol mit tiefvioletter Farbe; wird durch Wasser zersetzt (Z., B. 15, 483). —  $C_{22}H_{16}ON_2 + HI$ . Schwarze Nadelchen (aus Alkohol); sehr beständig (Z., B. 15, 483). — Nitrat. Schwarzbraune Blättchen; löslich in Alkohol, kaum löslich in salpetersäurehaltigem Wasser (Z., B. 15, 483). —  $C_{22}H_{16}ON_2 + H_2SO_4$ . Rotbraune metallglänzende Krystalle (aus Alkohol); wird durch Wasser langsam zersetzt (Z., B. 15, 483). —  $2 C_{22}H_{16}ON_2 + 2 HCl + ZnCl_2$ . Schwarzgrüne Blättchen oder Krystalle; löslich in Alkohol unter Zersetzung (Z., B. 15, 483). —  $2 C_{22}H_{16}ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadelchen; unlöslich in Alkohol (Z., B. 15, 483); violettes Krystallpulver (BR.).

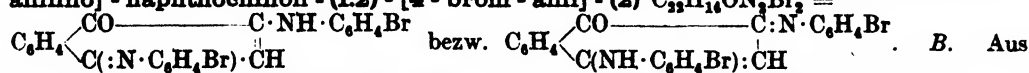
**2-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-chlor-anil]-(4) bzw. 4-[4-Chlor-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-chlor-anil]-(2)**  $C_{22}H_{14}ON_2Cl_2 =$



thochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) mit 4-Chlor-anilin und salzsaurem 4-Chlor-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 681). Entsteht auch aus 4-Benzolazo-naphthol-(1) (Syst. No. 2119)

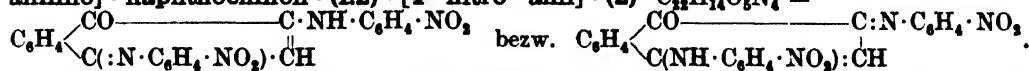
und 4-Chlor-anilin (O. F., H.). — Nadeln. F: 217—218°. Sehr wenig löslich in Alkohol, leichter in siedendem Benzol.

**2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-brom-anil]-(4)** bzw. **4-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-brom-anil]-(2)**  $C_{22}H_{14}ON_2Br_2 =$



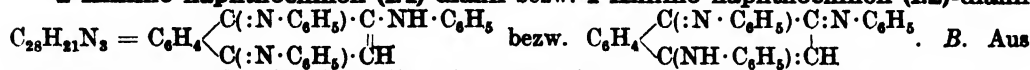
Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) mit 4-Brom-anilin und salzsaurem 4-Brom-anilin auf dem Wasserbad (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 681). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 235°. Äußerst schwer löslich in Alkohol, leichter in kochendem Benzol.

**2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[4-nitro-anil]-(4)** bzw. **4-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[4-nitro-anil]-(2)**  $C_{22}H_{14}O_5N_4 =$



Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder aus Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) oder aus Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) durch Erhitzen mit 4-Nitro-anilin in essigsaurer Lösung (BRÖMME, B. 21, 394). Beim Eintragen von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) in Salpeterschwefelsäure (B.). — F: 143°. Sehr schwer löslich in Alkohol. Löslich in Natronlauge mit gelber, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe.

**2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-dianil** bzw. **4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-dianil**



1.2.4-Trianilino-naphthalin (Bd. XIII, S. 304) in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd (O. FISCHER, HEPP, A. 256, 252; 262, 246). Neben anderen Produkten beim Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 717) mit 2 Tln. salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin und 10 Tln. Anilin auf 100° oder von salzsaurem 4-Benzolazo-1-anilino-naphthalin (Syst. No. 2180) in Phenol auf 120—150° (O. F., H., A. 272, 334, 339, 346). — Orangegelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 159°; krystallisiert aus Alkohol mit  $\frac{1}{3}$  Mol  $C_6H_5O$  in orangefarbenen Prismen, die bei 142—143° schmelzen (O. F., H., A. 272, 347). — Wird von Zinkstaub + Essigsäure zu 1.2.4-Trianilino-naphthalin reduziert (O. F., H., A. 262, 247).

**2-Äthylanilino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot CH \end{array} \quad B.$

Durch Erhitzen von 2 Tln. Naphthochinon-(1.4) mit 3 Tln. Äthylanilin und 5 Tln. Eisessig (ELSBACH, B. 15, 1810). — Dunkelvioletten Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Unlöslich in Wasser; in Äther mit rosa, in Alkohol und Eisessig mit violetter, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe löslich. Unlöslich in verd. Natronlauge; wird beim Kochen mit konz. Natronlauge nur langsam zersetzt. Schwache Base. —  $C_{18}H_{15}O_2N + HCl$ . Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 225—230°. Unlöslich in Äther; wird durch Wasser und Alkohol zersetzt.

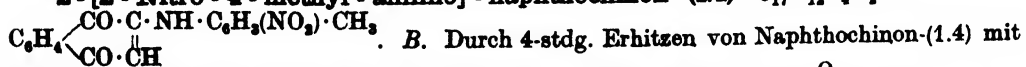
**2-o-Toluidino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot CH \end{array} \quad B.$

Durch kurzes Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit o-Toluidin in wenig Alkohol (ELSBACH, B. 15, 689). — Hellrote Nadeln (aus Alkohol). F: 140—142°. Unlöslich in Alkalien.

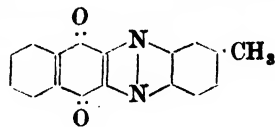
**2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot CH \end{array} \quad B.$

Durch kurzes Erhitzen von Naphthochinon-(1.4) mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. p-Toluidin in Alkohol (ZINCKE, B. 12, 1646; PLIMPTON, Soc. 37, 638). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit p-Toluidin in Alkohol oder in Eisessig (ELSBACH, B. 15, 688). Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4) bzw. 4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2) (Bd. XII, S. 917) bei 2-stdg. Erhitzen mit Eisessig im geschlossenen Rohr auf 150° (E.). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200° (Z.; P.), 202—203° (E.). Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge (E.); löslich in konz. Schwefelsäure mit Purpurfarbe (P.).

**2-[3-Nitro-4-methyl-anilino]-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_4N_2 =$



3-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1000) in wenig Eisessig auf 120° (LEICHTER, B. 23, 2797). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). Mit braungelber Farbe löslich in Alkohol. — Gibt mit alkoh. Schwefelammonium das Azin von nebenstehender Formel (Syst. No. 3601).



**2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-[p-tolylimid]-(4)** bzw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-[p-tolylimid]-(2)**  $C_{24}H_{20}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$   
bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$ . B. Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-

naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit p-Toluidin (MELDOLA, *Soc.* 45, 159). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) (Bd. VII, S. 715) mit p-Toluidin in Eisessig (FUCHS, *B.* 8, 1025). Durch Erhitzen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) oder von Naphthochinon-(1.4)-monoxim (Bd. VII, S. 727) mit p-Toluidin in Eisessig (BRÖMMER, *B.* 21, 394). Aus 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 161) durch Erhitzen mit p-Toluidin auf 100–130° (GOES, *B.* 13, 125), besser durch Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin in Eisessig (KRONFELD, *B.* 17, 715). — Orangefarbene Nadeln oder rhomboederförmige Krystalle mit metallisch grünem Oberflächenreflex (aus Alkohol). F: 175° (M.), 177° (F.), 178° (K.), 183° (korr.) (B.). Leicht löslich in warmem Benzol und Toluol, unlöslich in Äther (K.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braunstichig rotvioletter Farbe (F.). —  $C_{24}H_{20}ON_2 + HCl$ . Dunkles Krystallpulver mit cantharidengrünem Schimmer. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol mit violetter Farbe (B.). — Pikrat  $C_{24}H_{20}ON_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Blaues Krystallpulver (B.).

**2-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-bis-p-tolylimid** bzw. **4-p-Toluidino-naphthochinon-(1.2)-bis-p-tolylimid**  $C_{31}H_{27}N_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot \text{C} \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$   
bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$ . B. Beim Kochen von 1.2.4-Tri-p-toluidino-naphthalin (Bd. XIII, S. 305) in Benzol mit gelbem Quecksilberoxyd (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 246). — Orangegelbe Blättchen. F: 147°.

**2-Benzylamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$ . B.

Aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und Benzylamin (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* 32, 2102). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 156°.

**2-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-naphthochinon-(1.4)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(4)** bzw. **4-[2.4.5-Trimethyl-anilino]-naphthochinon-(1.2)-[2.4.5-trimethyl-anil]-(2)**  $C_{25}H_{25}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot \text{CH} \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$  bzw.

$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \cdot \text{CH} \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_6H_2(CH_3)_3 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$ . B. Analog dem 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163) durch Einw. von Pseudocumidin auf Naphthochinonoxim (BRÖMMER, *B.* 21, 395). — F: 181° (korr.).

**2- $\alpha$ -Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[ $\alpha$ -naphthylimid]-(4)** bzw. **4- $\alpha$ -Naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[ $\alpha$ -naphthylimid]-(2)**  $C_{30}H_{20}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_{10}H_7 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} : N \cdot C_{10}H_7 \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_{10}H_7 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$ . B. Entsteht neben

2.3-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-mono- $\alpha$ -naphthylimid(?) (S. 172) bei 6–7 stdg. Kochen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) mit 1 Tl. salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin und 2 Tln.  $\alpha$ -Naphthylamin in 50 Tln. Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *A.* 272, 352). — Dunkelbraune, metallglänzende Nadeln oder Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 237°. Mit grüner Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

**2- $\beta$ -Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[ $\beta$ -naphthylimid]-(4)** bzw. **4- $\beta$ -Naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[ $\beta$ -naphthylimid]-(2)**  $C_{30}H_{20}ON_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_{10}H_7 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} : N \cdot C_{10}H_7 \\ \text{C} \text{---} \text{C} : N \cdot C_{10}H_7 \end{array} \begin{array}{l} \text{CH} \\ \text{CH} \end{array}$ . B. Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 614) mit  $\beta$ -Naphthylamin (MELDOLA, *Soc.* 45, 160). — Dunkelrote Nadeln (aus Chloroform). F: 246–247°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in heißem Toluol und Chloroform.

**2-[2-Oxy-anilino]-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot OH \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$ . B. Bei der Kondensation von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit 2-Aminophenol (Bd. XIII, S. 354) in alkoh. Lösung (KEHRMANN, *B.* 28, 354). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 187–188°. Unlöslich in Benzol. Löslich in Natronlauge mit grünlichgelber, beim Erhitzen blaugrüner Farbe.



**2 - [4 - Nitro - 2 - oxy - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{16}H_{10}O_5N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  . B. Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 5-Nitro-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 390) in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (KEHRMANN, GAUHE, B. 30, 2135). — Violette Blättchen (aus viel Eisessig). Zersetzt sich gegen 270°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht, unter teilweiser Zersetzung, in siedendem Nitrobenzol. Rotviolett löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert fällbar. Rotviolett löslich in kalten Alkalien; spaltet sich beim Kochen in die Komponenten.

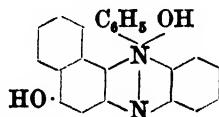
**2 - [5 - Nitro - 2 - oxy - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{16}H_{10}O_5N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  . B. Bei 12-stdg. Erhitzen von 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) mit 4-Nitro-2-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (K., G., B. 30, 2132). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 240°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in Eisessig und Alkohol. Violett löslich in konz. Schwefelsäure, durch Wasser unverändert fällbar. Dunkelbraun löslich in verd. Natronlauge, spaltet sich beim Kochen der Lösung in die Komponenten. —  $\text{NaC}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_2$ . Fast schwarze Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Sodalösung.

**2 - [2 - Nitro - 4 - oxy - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{16}H_{10}O_5N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  . B. Aus 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) und 3-Nitro-4-amino-phenol in 80%iger Essigsäure auf dem Wasserbad (K., G., B. 30, 2137). — Hellrote Blättchen (aus Eisessig). Wird schon durch kalte Sodalösung wieder in die Komponenten gespalten.

**2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{14}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  . B. Aus [2.4-Bis-acetamino-naphthyl-(1)]-acetat (Bd. XIII, S. 674) durch Lösen in verd. Kalilauge, Ansäuern der Lösung mit Salzsäure und Zusatz von  $\text{FeCl}_3$  (MEERSON, B. 21, 1196). Aus 2-Acetamino-1.4-diacetoxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) durch Kochen mit Natronlauge und Oxydation der entstandenen Monoacetylverbindung mit  $\text{FeCl}_3$  in salzsaurer Lösung (KEHRMANN, B. 27, 3344). Neben 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) (Bd. VIII, S. 303) beim Behandeln von salzsaurem 2-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 161) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (K.). — Gelbe Blätter (aus Alkohol). F: 198° (Zers.) (M., B. 21, 1196), 202° (K.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol und Benzol (K.). — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (M., B. 21, 2517).

**2-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-oxim-(4)** bzw. **4-Nitroso-2-acetamino-naphthol-(1)**  $C_{17}H_{14}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH} \end{array}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{C}(\text{NO}) \cdot \text{CH} \end{array}$  . B. Durch 2—3-stdg. Erwärmen von 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) mit 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol (KEHRMANN, B. 27, 3345). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 195—200°, ohne zu schmelzen. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig. — Gibt mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 2.4-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 674).

**2 - [2 - Anilino - anilino] - naphthochinon - (1.4), N - Phenyl-N' - [naphthochinon-(1.4)-yl-(2)] - o-phenyldiamin**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  . Eine Verbindung  $C_{22}H_{18}O_2N_2$ , die möglicherweise diese Konstitution hat, s. bei dem Phenyl-oxy-isonaphthophenazoniumhydroxyd der nebenstehenden Formel, Syst. No. 3516.



**2 - [2 - Benzamino - anilino] - naphthochinon - (1.4) (P), N - [Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)] - N' - benzoyl - o-phenyldiamin (P)**  $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$  .

B. Bei 1/2-stdg. Erhitzen von 5 g 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300) mit 10 g N-Benzoyl-o-phenyldiamin (Bd. XIII, S. 20), 25—30 ccm 40%iger Essigsäure und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (KEHRMANN, B. 28, 356). — Gelblichrote Nadeln (aus Toluol). F: 238—239°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. — Beim Kochen mit alkoh. Natronlauge entsteht α-Naphteurhodol-natrium (Syst. No. 3516).



**2-[4-Amino-anilino]-naphthochinon-(1.4)**, N-[Naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin  $C_{18}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array}$ . B. Beim Erwärmen von 2-[4-Nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 163) mit alkoh. Schwefelammonium (BALTZER, B. 14, 1905). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 175—177°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Toluol. — Liefert bei der Spaltung 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).

**3-Chlor-2-methylamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{11}H_9O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) und Methylamin in alkoh. Lösung (PLAGEMANN, B. 15, 485). — Rötlichgelbe Nadeln. F: 150°. Leicht löslich in Alkohol. Mit weinroter Farbe löslich in etwas Alkohol enthaltender Natronlauge.

**3-Chlor-2-dimethylamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{13}H_{11}O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und Dimethylamin (PLAGEMANN, B. 15, 487). — Scharlachrote Nadeln. F: 85°. Leicht löslich in Alkohol. — Spaltet sich beim Kochen mit Alkali in 3-Chlor-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 304) und Dimethylamin.

**3-Chlor-2-äthylamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{13}H_{11}O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_2H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und Äthylamin in Alkohol (PLAGEMANN, B. 15, 485). — Bräunlichrote Nadeln. F: 110°. Leicht löslich in Alkohol.

**3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{14}H_{10}O_2NCl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) (CLEVE, B. 21, 893; Öf. Sv. 1890, 78) oder von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 729) (KNAPP, SCHULTZ, A. 210, 189) mit Anilin in Alkohol. Aus 3-Chlor-2-äthoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 305) und Anilin (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1043 Anm.). — Kupferrote Nadeln. F: 202° (KN., SCH.), 207° (CL., Öf. Sv. 1890, 78), 207—208° (PLAGEMANN, B. 15, 485). Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, leicht löslich in warmem Benzol (KN., SCH.) und heißem Eisessig (PL.). Fuchsinrot löslich in konz. Schwefelsäure (KN., SCH.), tiefviolett in Alkalien (PL.). — Wird von Zinnchlorür zu 3-Chlor-2-anilino-1.4-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) reduziert (KN., SCH.). Gibt mit Brom in Schwefelkohlenstoff 3-Chlor-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (s. u.) (PL.).

**3-Chlor-2-[4-brom-anilino]-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_9O_2NClBr = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4\text{Br} \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) mit 4-Brom-anilin in Eisessig auf 170—180° im geschlossenen Rohr (PLAGEMANN, B. 15, 486). Aus 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) und Brom in Schwefelkohlenstoff (P.). — Kirschrot. F: 262°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig; mit tief violetter Farbe löslich in Natronlauge.

**3-Chlor-2-[3-nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_9O_4N_2Cl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und 3-Nitro-anilin (P., B. 15, 485). — Gelbrote, schwer lösliche Nadeln. F: 245°.

**3-Chlor-2-[4-nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_9O_4N_2Cl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NO}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und 4-Nitro-anilin (P., B. 15, 485). Aus 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) beim Erwärmen mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung (P., B. 15, 485). Beim Erhitzen von 3-Chlor-2-phenylnitrosamino-naphthochinon-(1.4) (S. 169) mit Eisessig (P., B. 15, 895). — Ziegelrote Nadeln. F: 282°; sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Eisessig; mit tiefvioletter Farbe löslich in Alkalien (P., B. 15, 485).

**3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)**  $C_{21}H_{15}ON_2Cl = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_5) \cdot \text{CCl} \end{array}$ . B. Aus 2.2.3.4.4-Pentachlor-1-oxo-naphthalintetrahydrid (Bd. VII, S. 370) in Alkohol oder Essigsäure mit überschüssigem Anilin (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 1046). — Tiefrote Nadeln (aus Benzol). F: 157°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. — Zerfällt beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure leicht

in 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) (S. 168) und Anilin. —  $2C_{22}H_{15}ON_2Cl + 2HCl + PtCl_4$ . Schwarzviolette, metallglänzende Blättchen.

**3 - Chlor - 2 - o - toluidino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2NCl =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und o-Toluidin in heißem Alkohol oder Eisessig (PLAGEMANN, B. 15, 487). — Kupferrote metallglänzende Krystalle. F: 152°.

**3 - Chlor - 2 - [x - brom - 2 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{11}O_2NClBr =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Durch Bromieren von 3-Chlor-2-o-toluidino-naphthochinon-(1.4) (P., B. 15, 487). — Kirschrot. F: 212°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

**3 - Chlor - 2 - [x - nitro - 2 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Durch Nitrieren von 3-Chlor-2-o-toluidino-naphthochinon-(1.4) (P., B. 15, 487). — Ziegelrot. F: 230°. Tiefviolett löslich in Natronlauge.

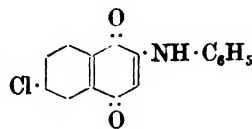
**3 - Chlor - 2 - p - toluidino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2NCl =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Aus 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und p-Toluidin in heißem Alkohol oder Eisessig (PLAGEMANN, B. 15, 487). — Metallglänzende, karmoisinrote Prismen. F: 196°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig. Löslich in Natronlauge mit tiefvioletter Farbe.

**3 - Chlor - 2 - [x - brom - 4 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{11}O_2NClBr =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Aus 3-Chlor-2-p-toluidino-naphthochinon-(1.4) und Brom in Schwefelkohlenstoff (P., B. 15, 487). — Kirschrote Nadelchen. F: 185°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist tief violett gefärbt.

**3 - Chlor - 2 - [x - nitro - 4 - methyl - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{11}O_4N_2Cl =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Aus 3-Chlor-2-p-toluidino-naphthochinon-(1.4) mit Salpetersäure (D: 1.4) oder säurehaltigem Äthylnitrit in Eisessig oder mit Kaliumnitrit in heißer Essigsäure (P., B. 15, 487). — Ziegelrote Nadeln. F: 236—240°. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, tiefviolett in Natronlauge.

**3 - Chlor - 2 - phenylnitrosamino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CO \cdot C \cdot N(NO) \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \cdot CCl \end{array}$ . B. Man leitet einen langsamen Strom von salpetriger Säure in eine Suspension von 3-Chlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4) in Eisessig mit der Vorsicht, daß das Gemisch sich nicht zu hoch erhitzt; dann wird sofort mit Wasser gefällt, der Niederschlag gewaschen, gepreßt, über konz. Schwefelsäure getrocknet und aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkrystallisiert (PLAGEMANN, B. 16, 895). — Gelbe Nadeln oder Blätter. F: 126°. Schwer löslich in Benzin, leicht in Benzol. — Liefert beim Auflösen in heißem Eisessig 3-Chlor-2-[4-nitro-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 168). Wandelt sich beim Erhitzen mit verd. Natronlauge in 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) um.

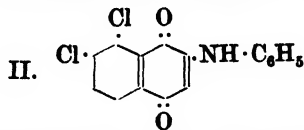
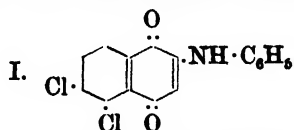
**6 - Chlor - 2 - anilino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{16}H_{10}O_2NCl$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 2.6-Dichlor-naphthochinon (1.4) (Bd. VII, S. 730) mit Anilin in Alkohol (CLAUS, MÜLLER, B. 18, 3075). — Dunkelrotviolette Kryställchen. F: 155°. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.



**6 - Chlor - 2 - o - toluidino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{11}O_2NCl = C_{10}H_6Cl(O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und o-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, B. 18, 3075). — F: 175°.

**6 - Chlor - 2 - p - toluidino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2NCl = C_{10}H_6Cl(O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) und p-Toluidin (CLAUS, MÜLLER, B. 18, 3075). — F: 164°.

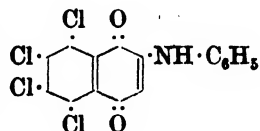
**5.6- oder 7.8-Dichlor-2-anilino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_8O_2NCl_2$ , Formel I oder II.  
*B.* Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 5.6-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 730) mit Anilin (HELLSTRÖM, *B.* 21, 3270). — Krystalle (aus Eisessig). *F*: 254—255°.



Sublimiert in karmoisinroten Nadeln mit grüner Bronzefarbe. Sehr schwer löslich in Eisessig, noch schwerer in Alkohol.

**2,2-Dichlor-3-anilino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_8O_2NCl_2 = C_{10}H_2Cl_2(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ .  
*B.* Beim Kochen einer alkoh. Lösung des Trichlor- $\alpha$ -naphthochinons, welches man bei der Oxydation von 2.3.6-Trichlor-naphthalin (Bd. V, S. 546) mit  $CrO_3$  in Eisessig erhält, mit Anilin (CLAUS, SCHMIDT, *B.* 19, 3178). — Rotviolette Blättchen. *F*: 228°. Schwer löslich in Alkohol.

**5.6.7.8 - Tetrachlor - 2 - anilino - naphthochinon - (1.4)**  
 $C_{16}H_2O_2NCl_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5.6.7.8-Pentachlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) mit Anilin in Alkohol (CLAUS, WENZLIK, *B.* 19, 1169). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol oder Eisessig). *F*: 240°.



**3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_6O_2NBr = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot NH_2 \\ \diagdown CO \cdot CBr \end{matrix}$ . *B.* Beim Kochen von 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit viel Wasser unter mehrmaligem Zusatz von etwas  $H_2SO_4$ , bis die Lösung nicht mehr durch  $NH_3$  gefällt wird (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1514). — Intensiv orangefarbene Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 205°; sublimiert unzerstört (Z., G., *B.* 20, 1514). — Brom erzeugt neben anderen Produkten 3.3-Dibrom-1.2.4-trioxo-naphthalin-tetrahydrid (Bd. VII, S. 868) (Z., G., *B.* 20, 3220). Zerfällt beim Kochen mit verd. Alkalien in  $NH_3$  und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) (Z., G., *B.* 20, 1514).

**3(P) - Brom - 2 - acetamino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{12}H_8O_2NBr = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \\ \diagdown CO \cdot CBr(?) \end{matrix}$ . *B.* Aus 2-Acetamino-naphthochinon-(1.4) und Brom, gelöst in Eisessig (MEERSON, *B.* 21, 1199). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 205° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)**  $C_{10}H_6ON_2Br = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO - C \cdot NH_2 \\ \diagdown C(:NH) \cdot CBr \end{matrix}$ .  
*B.* Man verreibt 10 g Zinnchlorürdoppelsalz des 2.4-Diamino-naphthols-(1) (Bd. XIII, S. 674) mit Eisessig, läßt langsam 5—6 ccm Brom zufließen und zerlegt das Reaktionsprodukt mit konzentriertem Ammoniak (ZINCKE, GERLAND, *B.* 20, 1513). — Orangefelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 200,5°; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Benzol (Z., G., *B.* 20, 1513). — Gibt mit Brom in kalter essigsaurer oder salzsaurer Lösung 2-[ $\beta,\beta,\beta$ -Tribrom- $\alpha$ -imino-äthyl]-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 817) und  $\beta,\beta$ -Dibrom- $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden (Bd. VII, S. 698) (Z., G., *B.* 20, 3218). Zerfällt beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in  $NH_3$  und 3-Brom-2-amino-naphthochinon-(1.4) (s. o.), beim Kochen mit verd. Natronlauge in  $NH_3$  und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 307) (Z., G., *B.* 20, 1514). — Salze: Z., G., *B.* 20, 1514.  $C_{10}H_6ON_2Br + HCl + 2H_2O$ . Rote Nadeln. —  $2C_{10}H_6ON_2Br + 2HCl + PtCl_4$ . Braune Nadeln (aus Alkohol).

**3-Brom-2-anilino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \cdot CBr \end{matrix}$ . *B.* Aus 2-Brom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und Anilin in essigsaurer oder alkoholischer Lösung (ZINCKE, SCHMIDT, *B.* 27, 2758). Durch Kochen von 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) mit Anilin in Alkohol (MILLER, *K.* 16, 420; *J.* 1885, 1670). — Rote Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 194° (M.; Z., SCHM.). Sehr wenig löslich in siedendem Alkohol mit roter Farbe, in heißem Eisessig orangefarben; leicht löslich in Benzol und Chloroform; fuchsinrot löslich in konz. Schwefelsäure (MELDOLA, HUGHES, *Soc.* 57, 399; vgl. LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, *B.* 32, 2099). Die kalte alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von alkoh. Kalilauge violett (L., SCHL.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder mit verd. Schwefelsäure in Anilin und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) (M.; L., SCHL.).

**3 - Brom - 2 - [4 - brom - anilino] - naphthochinon - (1.4)**  $C_{16}H_9O_2NBr_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4Br \\ \text{CO} \cdot \text{C}Br \end{array}$  . B. Aus 2-Anilino-naphthochinon-(1.4) (S. 162) und 2 Mol.-Gew.

Brom in Schwefelkohlenstoff oder Eisessig (BALTZER, B. 14, 1901). Durch längeres Kochen von 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 306) mit 4-Brom-anilin in Eisessig (B.). — Tiefrote Nadeln (aus Eisessig). F: 238—240°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit alkoh. Schwefelsäure in 4-Brom-anilin und 3-Brom-2-oxy-naphthochinon-(1.4). Löst sich mit blauer Farbe in alkoh. Kali und liefert beim Kochen damit 2-[4-Brom-anilino]-naphthochinon-(1.4) (S. 163).

**3 - Brom - 2 - benzylamino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2NBr =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{C}Br \end{array}$  . B. Aus 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 731) und Benzylamin (LIEBERMANN, SCHLOSSBERG, B. 32, 2102). — Orangerote Prismen (aus Alkohol). F: 109°.

**3 - Brom - 2 -  $\beta$  - naphthylamino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{20}H_{15}O_2NBr =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \\ \text{CO} \cdot \text{C}Br \end{array}$  . B. Aus 2.3-Dibrom- $\alpha$ -naphthochinon-(1.4) und  $\beta$ -Naphthylamin (L. SCH., B. 32, 2101). — Rotbraune Nadeln. F: gegen 182° (vgl. B. 33, 607).

**3-Brom-2-[3-amino-anilino]-naphthochinon-(1.4), N-[3-Brom-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-m-phenylendiamin**  $C_{16}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \text{CO} \cdot \text{C}Br \end{array}$  . B. Durch allmähliches Zufügen von 0,45 g Natrium, gelöst in 20 ccm Alkohol, zu einer gekühlten Lösung von 3 g 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) und 2,1 g m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) in 25 ccm absol. Alkohol und Ansäuern nach 25 Minuten langem Stehen des Gemisches (LINDENBAUM, B. 34, 1052). — Kupferfarbene Blättchen (aus Alkohol). F: 194—195°. Löst sich in konz. Schwefelsäure rot, in Natriumalkoholat und alkoh. Kali violett.

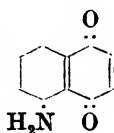
**3-Brom-2-[4-amino-anilino]-naphthochinon-(1.4), N-[3-Brom-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-p-phenylendiamin**  $C_{16}H_{11}O_2N_2Br = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2 \\ \text{CO} \cdot \text{C}Br \end{array}$  . B. Durch Zugabe von 1 Mol.-Gew. 2.3-Dibrom-naphthochinon-(1.4) zu einer fast bis zum Sieden erhitzten Lösung von 1 At.-Gew. Natrium und 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin in wenig Alkohol und  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen (LINDENBAUM, B. 34, 1052). — Tiefblaue Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 350°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. Löst sich in Natriumalkoholat blau, in konz. Schwefelsäure purpurrot.

**3-Jod-2-amino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_7O_2NI = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2 \\ \text{CO} \cdot \text{CI} \end{array}$  . B. Bei 12-stdg. Stehen von 3-Jod-2-methoxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 307) mit alkoh. Ammoniak (KEHRMANN, MASCIONI, B. 28, 348). — Dunkelrote Nadeln. F: 192—193°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Liefert mit Zinnchlorür und Salzsäure 2-Amino-naphthochinon-(1.4) (S. 161).

**3-Nitro-2-anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bzw. 3-Nitro-4-anilino-naphthochinon - (1.2) - anil - (2)**  $C_{22}H_{15}O_3N_3 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{ — } C \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{C}(:N \cdot C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot NO_2 \end{array}$  bzw.  
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{ — } C \cdot N \cdot C_6H_5 \\ \text{C}(NH \cdot C_6H_5) \cdot \text{C} \cdot NO_2 \end{array}$  . B. Bei der Einw. von Anilin auf 4-Chlor-3-nitro-naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 724) (ZINCKE, KEGEL, B. 21, 3389). — Dunkelviolette, metallglänzende Blättchen (aus Toluol). F: 249—250°. Schwer löslich in Eisessig und Benzol. Unlöslich in Alkalien.

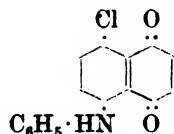
#### 5-Amino-naphthochinon-(1.4) und seine Derivate.

**5 - Amino - naphthochinon - (1.4)**  $C_{10}H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von 4.8-Diamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 675) mit  $FeCl_3$  in salzsaurer Lösung (FRIEDLÄNDER, B. 32, 3530). — Krystalle (aus Eisessig). F: ca. 180° (Zers.). Das Sulfat wird von Wasser unter Rotfärbung zerlegt.



**5-Acetamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{11}H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(:O)_2$ . *B.* Man kocht 5-Acetamino-1.4-diacetoxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) mit Wasser unter allmählichem Zusatz von Kalilauge, stumpft mit Essigsäure ab und oxydiert das entstandene 5-Acetamino-1.4-dioxy-naphthalin nach dem Erkalten in verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit 10%iger Natriumdichromatlösung (GRAEBE, *B.* 32, 2879; G., OSER, *A.* 335, 151). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 162°.

**8-Chlor-5-anilino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_{10}O_2NCl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5.8-Dichlor-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 730) mit Anilin (GUARESCHI, *B.* 19, 1156). — Granatrote Nadeln. *F.*: 183—185°.



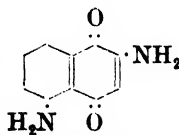
*Diaminoderivate des Naphthochinons-1.4.*

**2.3-Dianilino-naphthochinon-(1.4)-dianil(?)** bzw. **3.4-Dianilino-naphthochinon-(1.2)-dianil(?)**  $C_{24}H_{22}N_4(?) = C_6H_4 \begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} (?)$  bzw.

$C_6H_4 \begin{matrix} C(:N \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \\ C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix} (?)$ . *B.* Bei der Einw. von gelbem Quecksilberoxyd auf 1.2.3.4-Tetraanilino-naphthalin (Bd. XIII, S. 338) in Benzol (neben anderen Produkten) (O. FISCHER, HEPP, *A.* 256, 253). — Orangegelbe Krystalle (aus Benzol). *F.*: 169°. — Geht durch Oxydation in Anilino-phenylrosindulin (Syst. No. 3754) über.

**2.3-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-mono- $\alpha$ -naphthylimid(?)** bzw. **3.4-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-naphthochinon-(1.2)-[ $\alpha$ -naphthylimid]-(2)(?)**  $C_{40}H_{27}ON_3 = C_6H_4 \begin{matrix} C(:N \cdot C_{10}H_7) \cdot C \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \\ CO \cdots \cdots C \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix} (?)$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} C(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot C \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \\ CO \cdots \cdots C \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix} (?)$ . *B.* Entsteht neben 2- $\alpha$ -Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)-[ $\alpha$ -naphthylimid]-(4) (S. 166) bei 6—7-stdg. Kochen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1) (Bd. VII, S. 712) mit 1 Tl. salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin und 2 Tln.  $\alpha$ -Naphthylamin in 50 Tln. Alkohol (O. FISCHER, HEPP, *A.* 272, 354). — Braunrote Blättchen (aus Benzol + Ligroin). *F.*: 212°. Leichter löslich als 2- $\alpha$ -Naphthylamino-naphthochinon-(1.4)- $\alpha$ -naphthylimid-(4). Mit blauer Farbe löslich in konz. Schwefelsäure.

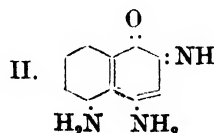
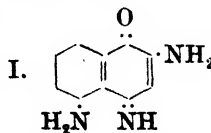
**2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man macht aus salzsaurem 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) durch Zusatz der berechneten Menge Alkali oder Ammoniak die Base frei und kocht einige Minuten (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3282; vgl. K., HABERKANT, *B.* 31, 2422). — Dunkelrote Tafeln (aus Alkohol). Zersetzt sich etwas oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (K., H.). Kaum löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Essigsäure mit dunkelroter Farbe; leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren mit orangeroter Farbe unter Bildung ziemlich beständiger Salze; unlöslich in kalter Natronlauge (K., H.).



**2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)**

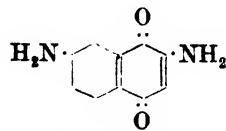
bzw. **4.5-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)**  $C_{10}H_8ON_3$ , Formel I bzw. II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, STEINER, *B.* 33,

3281. — *B.* Man versetzt eine Lösung von salzsaurem 2.4.5-Triamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 676) mit Eisenchloridlösung (DIEHL, MERZ, *B.* 11, 1663). — *Darst.* Durch portionsweises Eintragen von 10 g in wenig Alkohol suspendiertem 2.4.5-Trinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 619) in ein Gemisch von 20 g granuliertem Zinn und 100 ccm 35%iger Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Zink unter Kühlung und Oxydation mit  $FeCl_3$ -Lösung (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3281). — Dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther und kaltem Benzol, mäßig in kaltem, leicht in heißem Alkohol; die Lösungen sind dunkelrot, in starker Verdünnung hellgelb (D., M.). Löslich in wäßr. Ammoniak (D., M.). — Mit Zinn und Salzsäure entsteht 2.4.5-Triamino-naphthol-(1) (D., M.). Beim Kochen der freien Base mit Wasser entsteht 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4) (K., St.), beim Kochen des salzsauren Salzes mit verd. Schwefelsäure, überschüssiger SodaaLösung oder Natronlauge 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 261) (K., St.), beim Kochen des salzsauren Salzes mit Wasser ein Gemisch von 2.5-Diamino-naphthochinon-(1.4) und 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (K., HABERKANT, *B.* 31, 2422). —  $C_{10}H_8ON_3 + HCl$ . Metallgrüne Schuppen;

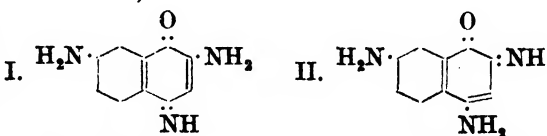


löslich in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther und konz. Salzsäure; die Lösungen sind dunkelrot (D., M.). —  $C_{10}H_8ON_2 + H_2CrO_4$ . Braunrotes Pulver, schwer löslich in siedendem Wasser mit blutroter Farbe (D., M.). —  $C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelbraune Flocken, unlöslich in Wasser (D., M.).

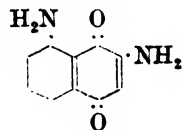
**2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) bzw. 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) durch Kochen von 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit Wasser und Extrahieren des Produkts mit kalter 10%iger Natronlauge, wobei nur das Nebenprodukt [als 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)] in Lösung geht (KEHRMANN, STEINER, *B.* 33, 3287). — Violettschichtig-schokoladenbraune Prismen (aus Wasser). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung bei ca. 230°. In siedendem Wasser mit braunroter, in verd. Salzsäure mit orangegelber Farbe löslich. Unlöslich in kalter 10%iger Natronlauge. Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren entsteht 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 262).



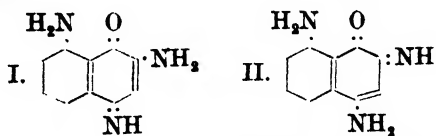
**2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)** bzw. **4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)**  $C_{10}H_8ON_2$ , Formel I bzw. II. *B.* Durch Einwirkung von  $FeCl_3$  auf salzsaures 2.4.7-Triamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 676) in konzentrierter wäßriger Lösung (KEHRMANN, HABERKANT, *B.* 31, 2424). — *Darst.* Durch Reduktion von 2.4.7-Trinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 620) mit Zinn und Salzsäure, Ausfällen des Zinns mit Zink, Durchleiten von Luft durch die mit Soda fast neutralisierte Flüssigkeit und Zerlegen des sich in dunkelgraubraunen Nadeln abscheidenden Zinkdoppelsalzes mit Ammoniak (K., STEINER, *B.* 33, 3287). — Orangerote Nadeln. Kaum löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser; in konz. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe unter Bildung eines zweisäurigen, durch Wasser zerlegbaren Salzes löslich (K., H.). — Liefert durch Kochen mit Wasser ein Gemisch von 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) und 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2) bzw. 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) (K., St.). — Hydrochlorid. Dunkelbraune Nadeln; sehr leicht löslich in Wasser; die konz. Lösung ist schmutziggrün, die verdünnte schmutzigviolett gefärbt; die Lösung in konz. Schwefelsäure braunrot (K., H.). — Hydrojodid. Violetter, krystallinischer Niederschlag (K., H.). —  $2C_{10}H_8ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Fast schwarze Nadeln; kaum löslich in Wasser (K., H.).



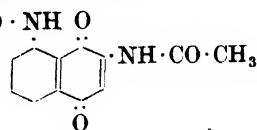
**2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_8O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben viel 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) bzw. 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) durch Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) mit Wasser (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* 34, 1227, 1232). — Rotbraune Kryställchen.



**2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)** bzw. **4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)**  $C_{10}H_8ON_2$ , Formel I bzw. II. *B.* Durch Einwirkung von Luft auf die mittels Zinks von Zinn befreite Reduktionsflüssigkeit, welche bei der Behandlung einer alkoh. Suspension des 2.4.8-Trinitro- $\alpha$ -naphthols-(1) (Bd. VI, S. 620) mit Zinn + Salzsäure entsteht, und Zerlegen des sich abscheidenden schokoladenfarbenen Zinkdoppelsalzes mit Salzsäure (KEHRMANN, MISSLIN, *B.* 34, 1226). — Orangegelbe Nadeln. Zerfällt durch Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Ammoniak in ein Gemisch von viel 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) bzw. 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) und kleineren Mengen 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (s. o.). —  $C_{10}H_8ON_2 + HCl$ . Rotbraune, verfilzte Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol mit gelblich-blutroter Farbe. Wird durch längeres Kochen mit Wasser zersetzt.



**2.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.4)**  $C_{14}H_{12}O_4N_2$ ,  $CH_3 \cdot CO \cdot NH$  O s. nebenstehende Formel. *B.* Ein Gemisch von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) mit dem isomeren 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2) bzw. 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) entsteht, wenn man 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) 5 Minuten mit Wasser unter Zusatz von 1 Äquivalent Ammoniak zum Sieden erhitzt; man führt das Reaktionsprodukt in ein Gemisch der beiden Bis-acetamino-naphthochinone über; dann wird in wenig Alkohol



suspendiert und 10—12 Stdn. mit salzsaurem o-Amino-diphenylamin behandelt; hierdurch geht das  $\beta$ -Naphthochinonderivat als Azoniumverbindung in Lösung, während das 2.8-Bis-acetamino-naphthochinon-(1.4) als goldgelbes Krystallpulver zurückbleibt (K., M., B. 34, 1230). — Braungelbe Blätter (aus Eisessig). F: 225°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangegelb.

3. *Aminoderivat des 2-Methen-indandions-(1.3)*  $C_{10}H_8O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C:CH_2$ .

2-Aminomethen-indandion-(1.3)  $C_{10}H_7O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C:CH \cdot NH_2$  ist desmotrop mit 2-Iminomethyl-indandion-(1.3)  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > CH:CH:NH$ , Bd. VII, S. 868.

## 2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivat des 4-Phenyl-1-äthylon-cyclohexen-(1)-ons-(6)*  $C_{14}H_{14}O_2 = (C_6H_5)(CH_3 \cdot CO)C_6H_5O$ .

2-*Anilino-4-phenyl-1-äthylon-cyclohexen-(1)-on-(6)*  $C_{20}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > C \cdot CO \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu Phenyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

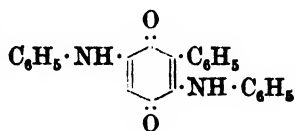
2. *Aminoderivat des 4-Phenyl-1-äthyliden-cyclohexandions-(2.6)*  $C_{14}H_{14}O_2 = (CH_3 \cdot CH)(C_6H_5)(C_6H_5 \cdot O)_2$ .

4-*Phenyl-1-[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]-cyclohexandion-(2.6)*  $C_{20}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} > C:CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu Phenyl-C-acetyl-dihydroresorcin-monoanil, Bd. XII, S. 212.

## g) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_2$ .

1. *Aminoderivat des 2-Phenyl-p-quinons*  $C_{13}H_8O_2 = O:C_6H_5(C_6H_5):O$  (Bd. VII, S. 740).

3.6-Dianilino-2-phenyl-p-quinon  $C_{24}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt eine Lösung von 0,4 g 2-Phenyl-p-quinon (Bd. VII, S. 740) und 1,2 g Anilin in 10 ccm Alkohol eine Stunde auf dem Wasserbade (BOESCHKE, A. 312, 222). — Schwarze Nadeln (aus Essigsäure). F: 195—196°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Anilin, schwer in heißem Alkohol.



2. *Aminoderivat des 3.2<sup>3</sup>-Dioxo-2-[buten-(2<sup>1</sup>)-yl]-indens*  $C_{13}H_{10}O_2 = O:C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ .

1-Amino-3.2<sup>3</sup>-dioxo-2-[buten-(2<sup>1</sup>)-yl]-inden<sup>1</sup>)  $C_{13}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(NH_2) \\ CO \end{smallmatrix} > C:CH:CH \cdot CO \cdot CH_3$ . Diese Formel kommt möglicherweise für das Monoimid des 1.3.2<sup>3</sup>-Trioxo-2-[buten-(2<sup>1</sup>)-yl]-hydrindens (Bd. VII, S. 870) in Betracht.

## h) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-18}O_2$ .

1. *Aminoderivat des Benzils*  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 747).

4.4'-Bis-dimethylamino-benzil  $C_{18}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man läßt ein Gemisch von 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid und 4 oder mehr Mol.-Gew. Dimethylanilin in Kohlenoxyd-Atmosphäre unter 150 Atmosphären Druck 15 Stdn. in der Kälte stehen und erhitzt dann 6 Stdn. auf 100° (STAUDINGER, STOCKMANN, B. 42, 3495). — Dunkelgelbe Würfel (aus Aceton oder Eisessig). F: 197—198°. Die salzsaure Lösung färbt Wolle hellgelb.

<sup>1</sup>) Bezifferung der vom Namen „Inden“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. V, S. 515.



## 2. Aminoderivate des Dibenzoylmethans $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ (Bd. VII, S. 769).

$\alpha$ -Anilino-dibenzoylmethan (?)  $C_{21}H_{17}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (?)<sup>1)</sup>. B. Durch Erwärmen von Dibenzoylmethandiazanhydrid  $C_{15}H_{10}O_2N_2$  (Syst. No. 4553) mit Anilin (WIELAND, BLOCH, B. 37, 2528; 39, 1488). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 168—169°; ziemlich löslich in Benzol, schwer in kaltem Alkohol, Äther; kaum löslich in Petroläther; mit gelber Farbe löslich in konz. Schwefelsäure; sehr beständig gegen Alkalien; nur schwach basisch.

$\alpha$ -Phenylnitrosamino-dibenzoylmethan (?)  $C_{21}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2CH \cdot N(NO) \cdot C_6H_5$  (?). B. Durch Einleiten nitroser Gase in die alkoh. Suspension des  $\alpha$ -Anilino-dibenzoylmethans (?) bei 0° (WIELAND, BLOCH, B. 39, 1491). — Gelbe krystallinische Masse. F: 92° (lebhaft Zersetzung); sehr leicht löslich, außer in Petroläther und Wasser.

## 3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivat des  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-äthans*  $C_{16}H_{14}O_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2]_2$  (Bd. VII, S. 773).

$\alpha$ -Anilino- $\alpha,\beta$ -dibenzoyl-äthan  $C_{22}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus den beiden Formen des  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-äthylens (Bd. VII, S. 812) durch Erwärmen mit Anilin (PAAL, SCHULZE, B. 33, 3799). — Schwefelgelbe Prismen aus Alkohol. F: 138°. Fast unlöslich in Ligroin und Äther, schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig, Benzol und Chloroform. — Zerfällt beim  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen mit Essigsäure in niedrigschmelzendes  $\alpha,\beta$ -Dibenzoyl-äthylen und Anilin.

2. *Aminoderivat des Phenyl-[ $\alpha$ -methyl-benzyl]-diketons*  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

$\omega$ -Imino- $\omega$ -[ $\alpha$ -aminomethyl-benzyl]-acetophenon,  $\alpha$ -Imino- $\gamma$ -amino- $\beta$ -phenylbutyrophenon bzw.  $\omega$ -Amino- $\omega$ -[ $\alpha$ -aminomethyl-benzyl]-acetophenon,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -aminomethyl-chalkon<sup>2)</sup>  $C_{23}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3 \cdot NH_2) \cdot C(=NH) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw.  $C_6H_5 \cdot C(CH_3 \cdot NH_2) \cdot C(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ , Anhydrobisphenacylamin. B. Durch Einw. von überschüssiger 33%iger Kalilauge auf das salzsaure Salz oder das Zinnchloriddoppelsalz des  $\omega$ -Amino-acetophenons (S. 49) (GABRIEL, B. 41, 1136). — Sechseckige Blätter und Tafeln (aus Benzol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 130—131° bzw. bei 132—133° unter Schäumen, wird wieder fest und schmilzt schließlich gegen 177—179°. Färbt sich bei 100° gelblich. Löslich in Alkohol und Essigester. Leicht löslich in verdünnten kalten Säuren. — Reduziert FEHLING'sche Lösung. Verliert beim Erhitzen für sich, sowie beim Stehen oder Erwärmen mit Säuren Wasser unter Bildung einer Verbindung  $C_{16}H_{14}N_2$  (Syst. No. 3400). Reagiert mit Benzaldehyd unter Bildung der Verbindung  $C_{23}H_{20}ON_2$  (s. u.). —  $C_{16}H_{16}ON_2 + 2HNO_3$ . Prismen. F: ca. 112—113° (Zers.).

Verbindung  $C_{23}H_{20}ON_2$ . B. Durch Einw. von Benzaldehyd auf Anhydrobisphenacylamin (GABRIEL, B. 41, 1137). — Stäbchen (aus Alkohol). F: 163—164°.

## 4. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$ .

1. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Benzyl- $\alpha$ -benzoyl-acetons*  $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ .

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]- $\alpha$ -benzoyl-aceton  $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$  bzw. desmotrope Formen.

a) Präparat vom Schmelzpunkt 50—60°. B. Durch Zufügen von etwas Piperidin zu einem geschmolzenen äquimolekularen Gemisch von Benzalanilin und Benzoylacetone (SCHIFF, B. 31, 1394). — Das Rohprodukt schmilzt bei 50—60° und ist in Benzol leicht löslich. Beim Verdunsten des Benzols bildet sich eine weiße, anscheinend amorphe, in Benzol unlösliche Masse vom Schmelzpunkt 172—173°, die mit  $FeCl_3$  keine Färbung gibt.

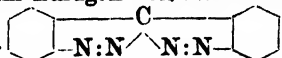
b) Präparat vom Schmelzpunkt 83—84°. B. Durch Zufügen einer Spur getrockneten Natriumäthylats zu dem geschmolzenen Gemisch äquimolekularer Mengen Benzoylacetone und Benzalanilin (SCHIFF, B. 31, 1394). — Weiße Krystallmasse (aus Ligroin). F: 83—84°. Ätherisches  $FeCl_3$  färbt die Benzollösung dunkelrot.

Verbindung  $C_{23}H_{21}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH[NH \cdot C(C_6H_5) \cdot NH] \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Eine Verbindung, welche vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. IX, S. 283.

<sup>1)</sup> Zur Frage der Konstitution vgl. WOLFF, GREULICH, A. 394 [1912], 46 Anm. 3.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

2. **Aminoderivat des 4,4'-Diacetyl-diphenylmethans**  $C_{17}H_{16}O_2 = CH_3(C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 776).

**2,2'-Diamino-4,4'-diacetyl-diphenylmethan**  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = CH_3[C_6H_3(NH_2) \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Durch Reduktion des 2,2'-Dinitro-4,4'-diacetyl-diphenylmethans (Bd. VII, S. 776) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (DUVAL, *C. r.* 146, 1325; *Bl.* [4] 7, 795). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther und Benzol (*D., C. r.* 146, 1325; *Bl.* [4] 7, 795). — Beim Zufügen von Natriumnitrit zur schwefelsauren Lösung bildet sich die Verbindung  $CH_3 \cdot CO \cdot$    $\cdot CO \cdot CH_3$  (Syst. No. 4146) (*D., C. r.* 146, 1408; *Bl.* [4] 7, 860).

5. **Aminoderivate des ms-Benzhydryl-acetylacetons**  $C_{18}H_{18}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 777).

**ms-[4-Dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton**  $C_{20}H_{23}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. FOSSE, *Bl.* [4] 3, 1079. — B. Aus 4-[Dimethylamino]-benzhydryl (Bd. XIII, S. 696) und Acetylaceton (*F., C. r.* 145, 1291). — Farblose Nadeln. F: 131°.

**ms-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton**  $C_{22}H_{25}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* 146, 1041, 1277; *A. ch.* [8] 18, 418. — B. Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl (Bd. XIII, S. 698) und Acetylaceton in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbad (*F., C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 406, 531). — F: 148—149°. Die kalt bereitete, farblose essigsäure Lösung färbt sich beim Erhitzen blau, indem Spaltung in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl und Acetylaceton eintritt (*F., C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 537). Wird durch alkoh. Kalilauge in Kaliumacetat und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylacetone (S. 111) gespalten (*F., C. r.* 146, 1041; *A. ch.* [8] 18, 540).

6. **Aminoderivat des ms-Methyl-ms-benzhydryl-acetylacetons**  $C_{19}H_{20}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3)_2$ .

**ms-Methyl-ms-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetylaceton**  $C_{23}H_{26}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl (Bd. XIII, S. 698) und ms-Methyl-acetylaceton (Bd. I, S. 791) (FOSSE, *C. r.* 146, 1278; *A. ch.* [8] 18, 425, 561). — F: 140—143°. Wird durch alkoh. Kalilauge in  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4,4'-bis-(dimethylamino)-benzhydryl]-aceton (S. 112) verwandelt.

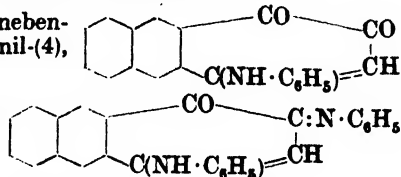
## i) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_2$ .

1. **Aminoderivate des Anthrachinons-(1.2)**  $C_{14}H_8O_2$  (Bd. VII, S. 780).

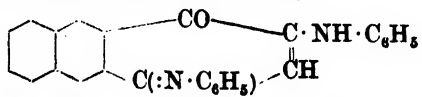
**4-Anilino-anthrachinon-(1.2)**  $C_{20}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4), Bd. XII, S. 226.

**4-Anilino-anthrachinon-(1.2)-anil-(2)**  $C_{22}H_{15}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. dazu 2-Anilino-anthrachinon-(1.4)-anil-(4), s. u.



2. **Aminoderivat des Anthrachinons-(1.4)**  $C_{14}H_8O_2$  (Bd. VII, S. 781).

**2-Anilino-anthrachinon-(1.4)-anil-(2)**  $C_{22}H_{15}ON_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anilin und 2-Oxy-anthrachinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 226) oder aus Anilin und Anthrachinon-(1.2) (Bd. VII, S. 780) auf dem Wasserbade (LAGODZINSKI, *A.* 844, 89). — Rote Nadeln (aus Benzol). F: 230°. Schwer löslich in kaltem Benzol, löslich in Eisessig. Unlöslich in Alkali, löslich in konz. Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe.



3. *Aminoderivate des Anthrachinons-(9.10)*  $C_{14}H_9O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4$  (Bd. VII, S. 781).

*Monoaminoderivate des Anthrachinons.*

**1-Amino-anthrachinon und seine Derivate.**

**1-Amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 791) mit Schwefelammonium (ROEMER, B. 15, 1790), Natriumhydrosulfid (GRAEBE, BLUMENFELD, B. 30, 1117; vgl. BOETTGER, PETERSEN, A. 166, 149), Natriumsulfid (LAUTH, C. r. 137, 662; Bl. [3] 29, 1133). Aus 1-Nitro-anthrachinon in wäßr. Suspension durch Zinnoxidkalk (ROEMER, B. 15, 1790). Aus 1-Nitro-anthrachinon mit Traubenzucker und Kalilauge bei 40–60° (L. WACKER, B. 35, 3922). Bei der elektrolitischen Reduktion von 1-Nitro-anthrachinon in saurer (MÖLLER, Z. El. Ch. 7, 741) oder in alkal. Lösung (MÖLLER, Z. El. Ch. 7, 797). Beim Erwärmen von 1 Tl. Anthrachinon-carbonsäure-(1)-amid (Bd. X, S. 835) mit der Lösung von 1 Tl. Brom und 1,4 Tln. Kaliumhydroxyd in 200 Tln. Wasser auf dem Wasserbade (GRAEBE, BLUMENFELD, B. 30, 1116). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 335) mit wäßr. Ammoniak auf 180–190° (SCHMIDT, B. 37, 70; BAYER & Co., D. R. P. 175024; 1906 II, 1465). Aus 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) mit Schwefelsäure (66° Bé) und wenig Quecksilberoxyd bei 190–200° (B. & Co., D. R. P. 160104; C. 1905 I, 1447). — Man oxydiert 1-Acetamino-anthrachinon (Bd. XII, S. 1335) mit Chromsäure in Eisessig zu 1-Acetamino-anthrachinon und kocht dieses mit Salzsäure (DIENEL, B. 38, 2866). Neben 2-Amino-anthrachinon aus 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit 90%iger Schwefelsäure bei 200° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; C. 1904 I, 328).

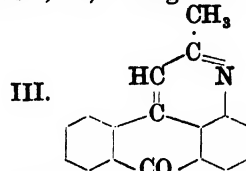
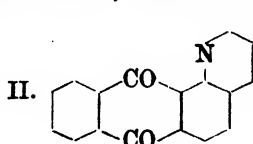
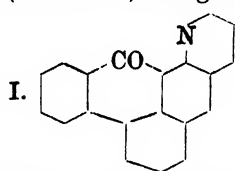
Rubinrote Nadeln. F: 242–243° (GRAEBE, BLUMENFELD, B. 30, 1117; 241° (ROEMER, B. 15, 1790; MÖLLER, Z. El. Ch. 7, 742). Sublimierbar (ROE.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig (ROE.). Ziemlich leicht löslich in konz. Salzsäure; aus der heiß gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Salz ab (ROE.); durch Wasser wird aus der Lösung freies 1-Amino-anthrachinon gefällt (ROE.).

1-Amino-anthrachinon wird beim Stehen mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei 25–40° in 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) übergeführt (BAYER & Co., D. R. P. 154353; C. 1904 II, 1013). Die gleiche Umwandlung erfolgt durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) und Borsäure auf 180–200° (B. & Co., D. R. P. 164727; C. 1905 II, 1702) oder mit Schwefelsäure (66° Bé), Borsäure und etwas Mercurousulfat auf 190–200° (B. & Co., D. R. P. 162035; C. 1905 II, 864). Behandelt man 1-Amino-anthrachinon in Schwefelsäure von 66° Bé bei 20–30° mit Aluminiumpulver und unterbricht die Reaktion, sobald in einer Probe durch Wasser keine roten, sondern farblose bis schwach gelbe Flocken gefällt werden, so erhält man 1 oder 4-Amino-anthrachinon-(9) (S. 114) (B. & Co., D. R. P. 201542; C. 1908 II, 1218). Bei längerem Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 90%iger Schwefelsäure und Aluminium- oder Kupferpulver auf 90° entsteht ein braunvioletter Küpenfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 190656; C. 1907 II, 2010). Leitet man in eine Suspension von 10 Tln. 1-Amino-anthrachinon in 60 Tln. Chloroform Chlor unter anfänglicher Kühlung ein, bis eine Gewichtszunahme von 3 Tln. erfolgt ist, so erhält man 2,4-Dichlor-1-amino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 115048, 203083; C. 1900 II, 1093; 1908 II, 1659). Bei der Einw. von überschüssigem Chlor auf eine Suspension von 1-Amino-anthrachinon in Eisessig entsteht eine orangefarbene stickstofffreie Polychlorverbindung (B. A. S. F., D. R. P. 137074; C. 1903 I, 111). Läßt man Chlor bei 220° auf 1-Amino-anthrachinon einwirken, so erhält

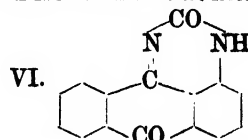
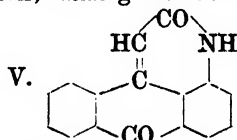
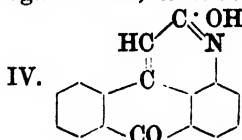
man Indanthren  $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C_6H_4(CO)_2C_6H_4$  (Syst. No. 3632) (B. & Co., D. R. P. 161923; C. 1905 II, 730; vgl. dazu FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 8, 218; FIERZ-DAVID, *Künstliche organische Farbstoffe* [Berlin 1926], S. 594). 1-Amino-anthrachinon liefert mit 2 At.-Gew. Brom in Eisessig 2-Brom-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 160169; C. 1905 I, 1447). Durch längere Einw. von Bromdampf auf festes 1-Amino-anthrachinon läßt sich 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon erhalten (B. & Co., D. R. P. 115048; C. 1900 II, 1093; FRIEDLÄNDER, SCHICK, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 3, 221; C. 1904 II, 339). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 1-Amino-anthrachinon in Schwefelsäure entsteht saures Anthrachinon-diazoniumsulfat-(1) (Syst. No. 2200) (KAČER, SCHOLL, B. 37, 4185). Kuppelung von diazotiertem 1-Amino-anthrachinon mit Phenolen und Aminen bzw. deren Sulfonsäuren: LAUTH, Bl. [3] 29, 1134; BAYER & Co., D. R. P. 152661; C. 1904 II, 272. 1-Amino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Metallsalzen (z. B. Kupfersulfat) im geschlossenen Rohr auf 230–260° Indanthren (B. A. S. F., D. R. P. 186637; C. 1907 II, 1134). Indanthren erhält man gleichfalls beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Mineralsäuren auf 200–250° (B. A. S. F., D. R. P. 186636; C. 1907 II, 1133).

1-Amino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Brombenzol (Bd. V, S. 206) und Pottasche in Nitrobenzol in Gegenwart von etwas Kupferjodür 1-Anilino-anthrachinon (S. 179) (GOLDBERG, D. R. P. 187870; C. 1907 II, 1465). Gibt mit p-Dibrom-benzol in siedendem

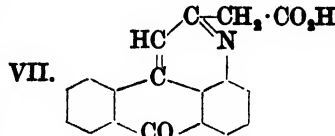
Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer oder von Kupferacetat 1-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (S. 179) und N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenyldiamin (S. 182) (LAURE, B. 40, 3563). Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 4-Chlor-1-nitrobenzol (Bd. V, S. 243) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 200° erhält man 1-[4-Nitro-anilino]-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 175069; C. 1906 II, 1465). Erhitzt man 1-Amino-anthrachinon mit Alkaliphenolaten bzw. mit Gemischen von Ätzalkalien und Phenolen, so entsteht ein blauer Küpfenfarbstoff, der wohl im wesentlichen aus Indanthren besteht (B. & Co., D. R. P. 175626; *Frdl.* 8, 218, 345; C. 1906 II, 1794). Bei der Behandlung von 1-Amino-anthrachinon mit Glycerin und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 188193; C. 1908 I, 568) bzw. Derivaten des Glycerins wie Triacetin und konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 204354; C. 1909 I, 113) erhält man  $\alpha$ -Benzanthronchinolin (Formel I) (Syst. No. 3193). 1-Amino-anthrachinon wird durch Behandlung mit Glycerin und Schwefelsäure (60° Bé) in Gegenwart von Oxydationsmitteln wie Nitrobenzolsulfonsäure in  $\alpha$ -Anthrachinonchinolin (Syst. No. 3228) (Formel II) übergeführt (Höchstes Farb., D. R. P. 189234; C. 1908 I, 76). Reagiert in



stark schwefelsaurer Lösung mit Formaldehyd unter Bildung von 1-Methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156056; C. 1904 II, 1631). Liefert beim Kochen mit Aceton und Natronlauge die Verbindung  $C_{21}H_{11}ON$  der Formel III (Syst. No. 3190) (B. & Co., D. R. P. 185548; C. 1907 II, 863). Gibt beim Erhitzen mit 1-Chlor-anthrachinon und Natriumacetat in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorid Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin  $[C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$  (S. 180) (B. & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206); dieses entsteht auch beim Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon mit 1-Nitro-anthrachinon und Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (H. F., D. R. P. 201327; C. 1908 II, 997). Aus 1-Amino-anthrachinon und 2-Chlor-anthrachinon läßt sich Anthrachinonyl-(1)-anthrachinonyl-(2)-amin erhalten (B. & Co., D. R. P. 174699; C. 1906 II, 1225); analoge Reaktionen lassen sich mit anderen in 2-Stellung halogenierten Anthrachinonderivaten bewerkstelligen (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770), ferner mit dem aus 2-Chlor-anthrachinon herstellbaren Chlor-benzanthron (Bd. VII, S. 519) (B. & Co., D. R. P. 200014; C. 1908 II, 364). Mit 2,6-Dichlor-anthrachinon läßt sich 2,6-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Indanthrenrot G; vgl. *Schultz*, Tab. No. 826) erhalten; analog mit 2,7-Dichlor- oder -Dibrom-anthrachinon



2,7-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (Indanthrenrot R; vgl. *Schultz*, Tab. No. 830) (B. A. S. F., D. R. P. 197554; C. 1908 I, 1813). — Die Reaktion mit 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) führt zu 2,4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1-oxy-anthrachinon (S. 274), die Reaktion mit 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) zu 4-Nitro-2-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1-oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288). Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (GRAEBE, BLUMENFELD, B. 30, 1117) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht 1-Acetamino-anthrachinon (ROEMER, B. 15, 1791). Leicht und glatt läßt sich 1-Amino-anthrachinon durch Essigsäureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bei 30–40° acetylieren (B. A. S. F., D. R. P. 211958; C. 1909 II, 765). Kocht man 1-Amino-anthrachinon mit geschmolzenem Kaliumacetat (oder Natriumformiat) und Essigsäureanhydrid, bis keine verseifbare Acetylverbindung mehr nachweisbar ist, so bildet sich Anthrapyridon (Formel IV bzw. V) (Syst. No. 3239) (B. & Co., D. R. P. 209033; C. 1909 I, 1680). 1-Amino-anthrachinon gibt mit Bernsteinsäure bei 220–230° oder mit Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol N. N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 181) (B. & Co., D. R. P. 210019, 212436; C. 1909 II, 83, 769). Beim Erhitzen mit Urethan und  $ZnCl_2$  auf 170–180° entsteht die Verbindung  $C_{25}H_{15}O_5N_2$  der Formel VI (Syst. No. 3598) (H. F., D. R. P. 205035; C. 1909 I, 327). Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Acetessigester und Natrium-methylat auf 140° erhält man die Verbindung der Formel VII (Syst. No. 3366) (B. & Co., D. R. P. 185548; C. 1907 II, 863).



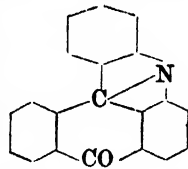
*Funktionelle Derivate des 1-Amino-anthrachinons.*

**1-Methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon mit alkoh. Methylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). Durch Erwärmen von 1-Methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) (B. & Co., D. R. P. 205881; C. 1909 I, 881) oder von 1-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) mit Methylamin in Pyridin auf 150–160° (B. & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). Beim Erhitzen von Anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 335) mit wäBr. Methylaminlösung auf 150–160° (B. & Co., D. R. P. 175024; C. 1906 II, 1465). Aus 1-Amino-anthrachinon in stark schwefelsaurer Lösung durch Einw. von Formaldehyd (B. & Co., D. R. P. 156056; C. 1904 II, 1631). — Gelbrote Nadeln. F: 167°; löslich in Chloroform und Eisessig mit gelbroter Farbe; hellgelb löslich in rauchender Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 144634). — Liefert beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure von 80% Anhydridgehalt bei 30–35° 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) (BAYER & Co., D. R. P. 154353; C. 1904 II, 1013). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt und Borsäure auf 150–160° erhält man 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3 ?) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 164727; C. 1905 II, 1703). 1-[Methylamino]-anthrachinon wird in konz. Schwefelsäure von Aluminiumpulver bei 20–40° zu 1 oder 4-Methylamino-anthron-(9) (S. 114) reduziert (B. & Co., D. R. P. 201542; C. 1908 II, 1218). Behandelt man 1-Methylamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure bei 20–40° mit Aluminiumpulver und erhitzt nach beendeter Reduktion das Gemisch auf 100°, so entsteht ein grüner Küpfenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 205422; *Frdl.* 9, 806; C. 1909 I, 601). Liefert bei der Einw. von Chlor, je nach den Bedingungen, 4-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 183) oder 2,4-Dichlor-1-methylamino-anthrachinon; analog verläuft die Einw. von Brom (B. & Co., D. R. P. 164791; C. 1905 II, 1757). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (33° B<sub>6</sub>) bei 60–65° 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und wenig 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 865, 871.

**1-Dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon oder 1-Nitro-anthrachinon mit alkoh. Dimethylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1372). — Prismen. F: 138°; löst sich in Chloroform mit gelbroter Farbe; die Lösung in Eisessig ist blaurot, die in konz. Schwefelsäure gelb; die Lösung in verd. Salzsäure ist farblos (B. & Co., D. R. P. 136777). — Gibt mit der berechneten Menge Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon und 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon; beim Erhitzen mit mehr Salpetersäure in Eisessiglösung entsteht unter Entfernung einer Methylgruppe 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und wenig 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 865, 871.

**1-Isoamylamino-anthrachinon**  $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_4H_9$ . B. Aus 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon und Isoamylamin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Braunrote Nadeln. F: 90°. Lösung in Chloroform und Eisessig blaurot.

**1-Anilino-anthrachinon**  $C_{20}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von 1-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). Beim Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon mit Brombenzol und Potasche in Nitrobenzol bei Gegenwart von etwas Kupferjodür (GOLDBERG, D. R. P. 187870; C. 1907 II, 1465). — Rothbraune Krystalle (aus einem Gemisch von Benzol und Ligroin). Löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit bläuerer Farbe. Liefert, mit konz. Schwefelsäure und Borsäure erwärmt, eine blauviolette Lösung (Go.). — Zur Bromierung vgl. B. & Co., D. R. P. 115048; C. 1900 II, 1093. Über Nitrierung vgl. B. & Co., D. R. P. 142052; C. 1903 II, 80. Überführung des Mononitroderivates in einen Wollfarbstoff durch  $H_2SO_4$ : B. & Co., D. R. P. 142512; C. 1903 II, 84. Liefert bei der Einw. wasserentziehender Mittel die Verbindung  $C_{20}H_{11}ON$  der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193) (B. & Co., D. R. P. 126444; C. 1902 I, 79; DAMMANN, GATTERMANN, C. 1902 II, 368).

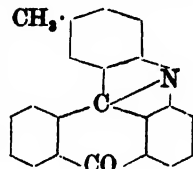


**1-[4-Brom-anilin]-anthrachinon**  $C_{20}H_{13}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon, p-Dibrom-benzol und Kupferacetat oder  $K_2CO_3$  und Kupfer in Nitrobenzol, neben N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin (LAUBE, B. 40, 3563). — Dunkelrotes Pulver (aus Alkohol). F: 308°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Nitrobenzol und mit violetter Farbe in Pyridin, löslich in Alkohol mit violettstichig roter Farbe, schwer löslich in Eisessig mit rotvioletter Farbe. Die grüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird schmutzig oliv und beim Erwärmen braun. Die schwefelsaure Lösung färbt sich auf Zusatz von Dichromat scharlachrot.

**1-[4-Nitro-anilino]-anthrachinon**  $C_{20}H_{13}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und 4-Chlor-1-nitro-benzol in Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 175069; C. 1906 II, 1465). — Krystalle (aus Pyridin). Löst sich in Nitrobenzol braungelb, in konz. Schwefelsäure olivgrün, in Schwefelsäure + Borsäure violettblau.

**1-Diphenylamino-anthrachinon**  $C_{26}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_6H_5)_2$ . B. Durch 8-stdg. Erhitzen von 1-Jod-anthrachinon, Diphenylamin und Kupferacetat auf  $250^\circ$  (LAUBÉ, B. 40, 3567). — Schwarzrotes Pulver (aus Benzol durch Petroläther). Sehr leicht löslich in Benzol, Chloroform, Pyridin mit roter Farbe, sehr wenig in Eisessig, unlöslich in Alkohol. Die olivgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird, mit Borsäure erhitzt, braun.

**1-p-Toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1-Nitro-anthrachinon mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 115048; C. 1900 II, 1093). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes oder Anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit p-Toluidin und Wasser auf  $180^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 175024; C. 1906 II, 1465). — Liefert mit Brom in Eisessig 2.4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 115048). Zur Nitrierung vgl. B. & Co., D. R. P. 142052; C. 1903 II, 80. Überführung des Mononitroderivates in einen Wollfarbstoff durch Schwefelsäure: B. & Co., D. R. P. 142512; C. 1903 II, 84. Liefert bei der Einw. wasserentziehender Mittel die Verbindung  $C_{21}H_{13}ON$  der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3193) (B. & Co., D. R. P. 126444; C. 1902 I, 78).

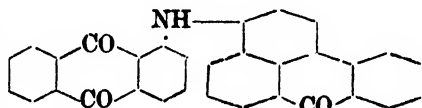


**1-Benzylamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1-Chlor-, 1-Brom- oder 1-Nitro-anthrachinon und Benzylamin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Orangerote Blättchen. F:  $188^\circ$ . Löst sich in Chloroform und in Eisessig orangerot.

**1-β-Naphthylamino-anthrachinon**  $C_{24}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Bei der Einw. von β-Naphthylamin auf 1-Nitro-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 142052; C. 1903 II, 80). Durch Erhitzen von 1-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) mit β-Naphthylamin auf  $180^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). — Krystalle (aus Pyridin und Alkohol).

**Bz 1-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-[1.9-benzanthron-(10)]<sup>1)</sup>**  $C_{31}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

B. Beim Erhitzen von Bz 1-Amino-[1.9-benzanthron-(10)] (S. 123) mit 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, wasserfreiem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 200014; C. 1908 II, 364). — Sehr wenig löslich in heißem Pyridin mit hellbrauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett.



**Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin**  $C_{22}H_{13}O_2N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ . B. Durch Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferchlorid und Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206). Beim Erwärmen von 1-Nitro-anthrachinon und 1-Amino-anthrachinon mit Kaliumcarbonat in Nitrobenzol (Höchster Farb., D. R. P. 201327; C. 1908 II, 997). — Rote Rhomben. Lösung in heißem Nitrobenzol gelbrot, in konz. Schwefelsäure grasgrün, bei Anwesenheit von Borsäure tiefblau (B. & Co., D. R. P. 162824). — Liefert beim Erwärmen mit 95%iger Salpetersäure Bis-[2.4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin (B. & Co., D. R. P. 213501; C. 1909 II, 1100; STEINER, ECKERT, M. 35 [1914], 1140).

**1-Acetamino-anthrachinon**  $C_{19}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (GRABE, BLUMENFELD, B. 30, 1117) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (ROEMER, B. 15, 1791). Aus 1-Amino-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure von 23% Anhydridgehalt mit Essigsäureanhydrid bei  $30-40^\circ$  (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; C. 1906 II, 765). Bei der Oxydation von 1-Acetamino-anthracon (Bd. XII, S. 1335) mit Chromsäure in Eisessig (DIEMEL, B. 38, 2866). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F:  $215^\circ$  (korr.) (GR., BL.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Äther; unlöslich in kalter Salzsäure (ROEM.). — Beim Erhitzen von 1-Acetamino-anthrachinon für sich auf  $280-290^\circ$  (B. A. S. F., D. R. P. 216597; C. 1910 I, 68).

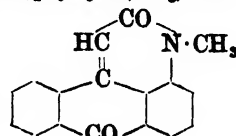
<sup>1)</sup> Zur Bezifferung in den vom Namen „Benzanthron“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SCHOLL, B. 44, 1662.



oder mit Ätzkali in Nitrobenzol auf 140° entsteht Anthrapyridon (Formel IV bzw. V auf S. 178) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; C. 1908 II, 1658). Ähnliche Farbstoffe entstehen, wenn man die aus 1-Acetamino-anthrachinon bei der Einw. von anorganischen Säurechloriden, wie Phosphoroxchlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, entstehenden Produkte für sich oder mit Kondensationsmitteln erhitzt (B. A. S. F., D. R. P. 192970, 198048; C. 1908 I, 570, 1866).

**1-Chloracetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Beim Erwärmen von 1-Amino-anthrachinon und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Grünlichgelbe Nadeln. Löst sich in Pyridin und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**1-[Acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{17}H_{12}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1-Methylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571). — Gelbe Krystalle. Die Lösung in Pyridin ist gelb, die in konz. Schwefelsäure orange. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht N-Methyl-anthrapyridon  $C_{17}H_{11}O_2N$  der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3227).



**1-[Acetyl-p-toluidino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1-p-Toluidino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571). — Orange Krystalle. Löst sich in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure orange. Verhält sich gegen alkalische Kondensationsmittel analog der vorangehenden Verbindung.

**1-Benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol und Benzoylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). Beim Erhitzen von 1-Brom-anthrachinon mit Benzamid in Nitrobenzol unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat und Kupferchlorid (B. & Co., D. R. P. 216772; C. 1910 I, 395). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Pyridin mit gelber, schwer löslich in heißem Eisessig mit gelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange (B. & Co., D. R. P. 225232). Findet unter dem Namen Algoldgelb WG (Schultz, Tab. No. 814) als Farbstoff Verwendung.

**[Anthrachinonyl-(1)]-oxamidsäure**  $C_{15}H_9O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei 2-tägigem Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit der 5-fachen Menge kristallisierter Oxalsäure auf 150–160° (NOELTING, WORTMANN, B. 39, 642). — F: 226°.

**N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-malonamid**  $C_{31}H_{19}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO]_2CH_2$ . B. Man erwärmt 1-Amino-anthrachinon mit Malonsäure in Nitrobenzol auf 100°, fügt langsam Phosphorpentachlorid hinzu und hält nach dem Eintragen noch etwa 1 Stunde auf dieser Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Gelbes Pulver. Sehr schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{28}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon mit Bernsteinsäure bei 220–230° oder mit Bernsteinsäure oder Bernsteinsäureanhydrid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 210019, 212436; C. 1909 II, 83, 769). — Krystalle. Schwer löslich in organischen Solvenzien; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Dient als Küpfenfarbstoff (Algoldgelb 3G; Schultz, Tab. No. 811).

**N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid**  $C_{34}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$ . B. Man erhitzt 1-Amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol 6 Stunden zum Sieden, trägt nach dem Abkühlen auf 90–100° Phosphorpentachlorid ein und hält die Schmelze 1 Stunde auf dieser Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Gelbes Krystallpulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-sebacinsäurediamid**  $C_{38}H_{28}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon und Sebacinsäure (Bd. II, S. 718) (B. & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-maleinamid**  $C_{28}H_{19}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH]_2$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon und Maleinsäure (B. & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N,N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-[d-camphersäure]-diamid**  $C_{38}H_{30}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO]_2C_9H_{14}$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon und d-Camphersäure (Bd. IX, S. 745) (B. & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.



**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-phthalamid**  $C_{32}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO]_2C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon mit Phthalsäureanhydrid und Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol auf  $100^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Gelbes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-terephthalamid**  $C_{32}H_{20}O_6N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO]_2C_6H_4$ . B. Man erhitzt Terephthalsäure und Phosphorpentachlorid in Nitrobenzol auf dem Wasserbade, gibt dann 1-Amino-anthrachinon hinzu und hält noch mehrere Stunden auf gleicher Temperatur (B. & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Gelbes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**[Anthrachinonyl-(1)]-urethan**  $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon, Nitrobenzol und Chlorameisensäureäthylester (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Die Nitrierung führt je nach den Bedingungen zu [2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan und [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (B. & Co., D. R. P. 167410) bzw. zu [2,4-Dinitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (B. & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468).

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-diglykolsäurediamid**  $C_{32}H_{20}O_7N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2O$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und Diglykolsäure (Bd. III, S. 234) in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**[Anthrachinonyl-(1)]-mercapto-essigsäure-[anthrachinonyl-(1)]-amid**, **S.N-Di-[anthrachinonyl-(1)]-thioglykolsäureamid**  $C_{30}H_{17}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(1)-mercaptans (Bd. VIII, S. 341) mit 1-Chloracetamino-anthrachinon (S. 181) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlich-orange.

**[Anthrachinonyl-(2)-mercapto]-essigsäure-[anthrachinonyl-(1)]-amid**, **N-[Anthrachinonyl-(1)]-S-[anthrachinonyl-(2)]-thioglykolsäureamid**  $C_{30}H_{17}O_5NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(2)-mercaptans (Bd. VIII, S. 346) mit 1-Chloracetamino-anthrachinon in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-malamid**  $C_{32}H_{20}O_7N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon und Äpfelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-tartramid**  $C_{32}H_{20}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH)]_2$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon und Weinsäure (B. & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin**  $C_{34}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und p-Dichlor-benzol in Naphthalin in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorid auf  $200-215^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 215294; C. 1909 II, 1951). Entsteht ferner beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon und p-Dibrom-benzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer, neben 1-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (S. 179) (LAUBÉ, B. 40, 3564). — Schwarzwiolettes Pulver (aus Chloroform). Schmilzt oberhalb  $320^\circ$ ; löslich in Chloroform, Nitrobenzol und Anilin mit dunkelvioletter Farbe (L.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig oliv (L.), gelbgrün (B. & Co.), beim Erwärmen braun (L.). — Gibt mit alkal. Hydrosulfit eine orangefarbene Küpe (B. & Co.).

**N<sup>3</sup>-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2)**  $C_{40}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von N<sup>3</sup>-[Anthrachinonyl-(1)]-N<sup>1</sup>-acetyl-naphthylendiamin-(1.2) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  (LAUBÉ, KÖNIG, B. 41, 3878). — Schwarzes Pulver.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2)**  $C_{38}H_{22}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_{10}H_6$ . B. Beim Erhitzen von N<sup>3</sup>-[Anthrachinonyl-(1)]-naphthylendiamin-(1.2) und 1-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupfer (L., K., B. 41, 3878). — Braunschwarzes Pulver (aus Pyridin). F:  $350^\circ$ . Löslich in Nitrobenzol, schwer löslich in Pyridin; löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

**N<sup>3</sup>-[Anthrachinonyl-(1)]-N<sup>1</sup>-acetyl-naphthylendiamin-(1.2)**  $C_{38}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1-Amino-anthrachinon und dem nicht näher beschriebenen N-Acetyl-2-chlor-naphthylamin-(1) in Nitrobenzol in

Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat (L., K., B. 41, 3878). — Braunes Pulver (aus Pyridin + Alkohol). Unlöslich in Alkohol, Benzol, sehr wenig löslich in Eisessig, leicht in Pyridin, Nitrobenzol, Anilin mit brauner Farbe.

1-Nitramino-anthrachinon  $C_{14}H_9O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Syst. No. 2221.

### Substitutionsprodukte des 1-Amino-anthrachinons.

#### a) Halogen-Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

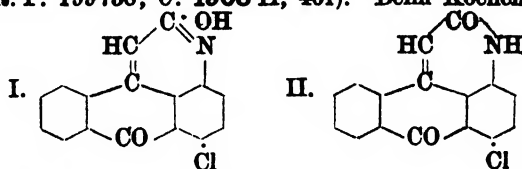
4-Chlor-1-amino-anthrachinon  $C_{14}H_9O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) (BAYER & Co., D. R. P. 206536; C. 1909 I, 1059). Aus 1-Acetamino-anthrachinon durch Chlorierung und Entacetylierung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Rote Nadeln. F: 179—180° (B. A. S. F.). — Gibt mit Natriumhydrosulfid das Natriumsalz des [4-Amino-anthra-chinonyl-(1)]-mercaptans (B. & Co.).

4-Chlor-1-methylamino-anthrachinon  $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methylamino-anthrachinon und der äquimolekularen Menge Chlor in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 164791; C. 1905 II, 1757). — Krystalle. Die Lösung in Pyridin ist gelbrot. Die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos; sie gibt mit Wasser eine ziegelrote Fällung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure violettblau.

4-Chlor-1-dimethylamino-anthrachinon  $C_{16}H_{11}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot N(CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 1,4-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) mit alkoh. Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1372). Beim Erhitzen einer Lösung von 1-Dimethylamino-anthrachinon in 5%iger Salzsäure mit Kaliumchlorat auf 70—90° (B. & Co., D. R. P. 146691; C. 1903 II, 1351). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 172° (B. & Co., D. R. P. 146691). Die Lösung in Chloroform ist blutrot, in Eisessig blaurot, in verdünnter Salzsäure fast farblos, in konz. Schwefelsäure gelb (B. & Co., D. R. P. 136777). — Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin auf 180° wenig 1,4-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) und als Hauptprodukt 1-Monomethylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 139581; C. 1903 I, 680).

4-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon  $C_{21}H_{14}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) und p-Toluidin bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 206536; C. 1909 I, 1059). — Liefert beim Erhitzen mit Natriumhydrosulfid [4-p-Toluidino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan (S. 272).

4-Chlor-1-acetamino-anthrachinon  $C_{16}H_{10}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Acetamino-anthrachinon durch Einw. von Chlor in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). Beim Kochen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 209033; C. 1909 I, 1680). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). F: 203—204° (B. A. S. F.). — Liefert beim Kochen mit geschmolzenem Kaliumacetat in Nitrobenzol Chloranthrapyridon  $C_{16}H_8ONCl$  der Formeln I bzw. II (Syst. No. 3239) (B. & Co.).



4-Chlor-1-benzamino-anthrachinon  $C_{21}H_{13}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *Frdl.* 9, 1199; C. 1910 II, 932). — Löst sich in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure rotorange.

N,N'-Bis-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-succinamid  $C_{32}H_{19}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon in Nitrobenzol mit Succinylchlorid auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

N,N'-Bis-[4-chlor-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid  $C_{34}H_{21}O_4N_2Cl_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-1-amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

5-Chlor-1-methylamino-anthrachinon  $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 1,5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) und 1 Mol.-Gew. Methylamin

in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist bläulich rot. Schwer löslich in rauchender Salzsäure.

**5-Chlor-1-benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem nicht näher beschriebenen 5-Chlor-1-amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure orange.

**N.N'-Bis-[5-chlor-anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{22}H_{13}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen 5-Chlor-1-amino-anthrachinons mit Bernsteinsäure in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 210019; C. 1909 II, 83). — Gelbbraunes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N.N'-Bis-[5-chlor-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid**  $C_{24}H_{13}O_2N_2Cl_2 = [C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen 5-Chlor-1-amino-anthrachinons und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphor-pentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**6-Chlor-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH_2$ . Liefert beim Erhitzen mit 2,7-Dichlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Soda und Kupferoxyd den Küpenfarbstoff Indanthrenbordeaux B extra (vgl. *Schultz, Tab. No. 827*) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206717; C. 1909 I, 1209). Über Kondensation mit anderen Anthrachinonderivaten vgl. B. A. S. F., D. R. P. 206717.

**6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit Methylaminlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Beim Erhitzen mit 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht [4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 271) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216). Über weitere Verwendung zur Darst. von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470, 216280; C. 1909 II, 770, 2106.

**6-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{14}O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit p-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Liefert beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda [Anthrachinonyl-(1)]-[5-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 211).

**6-Chlor-1-benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 6-Chlor-1-amino-anthrachinon und Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure gelbrot.

**7-Chlor-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH_2$ . Liefert beim Erhitzen mit 2,7-Dichlor-anthrachinon, 2,6-Dichlor-anthrachinon, 1,5- oder 1,8-Diamino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Soda und Kupferoxyd rote Küpenfarbstoffe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 206717; C. 1909 I, 1209).

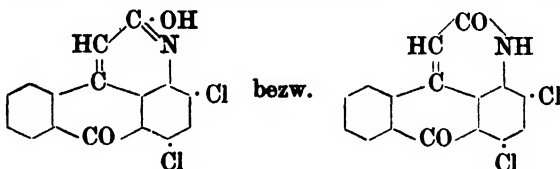
**7-Chlor-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 7-Chlor-1-nitro-anthrachinon mit Methylaminlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 212470.

**7-Chlor-1-acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl(CO)_2C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Acetylieren von 7-Chlor-1-amino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Liefert beim Kochen mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda [Anthrachinonyl-(1)]-[8-acetamino-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 212).

**2,4-Dichlor-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_7O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 115048, 203083; C. 1900 II, 1093; 1908 II, 1659). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 217–219° (B. & Co., D. R. P. 115048). — Liefert beim Behandeln mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure 3-Chlor-4-amino-1-oxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 203083; C. 1908 II, 1659). Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Metallen (wie Kupfer, Aluminium) einen olivgrauen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 205422; C. 1909 I, 601). Acetylierung durch Essigsäureanhydrid oder Natriumacetat in rauchender Schwefelsäure: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; C. 1909 II, 765.

**2,4-Dichlor-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_9O_2NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Methylamino-anthrachinon, Kaliumchlorat und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 164791; C. 1905 II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist gelbrot. Die Lösung in konz. Salzsäure ist gelblich und gibt mit Wasser eine granatrote Fällung. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in 40%iger rauchender Schwefelsäure sind gelb.

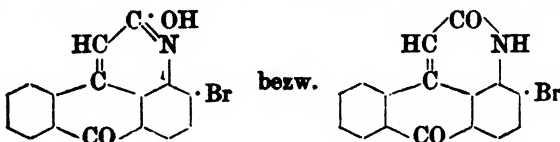
**2,4-Dichlor-1-acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_9O_3NCl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 2,4-Dichlor-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid, neben 2,4-Dichlor-1-diacetylamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111; C. 1908 I, 569). Aus 2,4-Dichlor-1-amino-anthrachinon in rauchender Schwefelsäure von 12–23% Anhydridgehalt mit Essigsäureanhydrid oder wasserfreiem Natriumacetat (B. A. S. F., D. R. P. 211958; C. 1909 II, 765). — Gelbe Krystalle. — Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumacetat und Kupferchlorid in Nitrobenzol entsteht das Dichloranthrapyridon der nebenstehenden Formeln (Syst. No. 3239) (B. A. S. F., D. R. P. 191111, 192970; C. 1908 I, 570).



**2-Brom-1-amino-anthrachinon**  $C_{15}H_9O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$ . B. Aus 1-Amino-anthrachinon mit der berechneten Menge Brom in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 160169; C. 1905 I, 1447). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 180–181°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig, Anilin und Pyridin mit gelb-roter Farbe; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Zusatz von Borsäure und Erwärmen schmutziggelblich; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist blaviolett (B. & Co., D. R. P. 160169). — Beim Erhitzen mit Natriumacetat und etwas Kupferchlorid in Nitrobenzol auf 190–200° (B. & Co., D. R. P. 158287; C. 1905 I, 843; vgl. FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 8, 218) oder besser beim Erhitzen mit Kupferpulver und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 193121; C. 1908 I, 573) entsteht Indanthren (Syst. No. 3632).

**2-Brom-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$ . Beim Erhitzen mit Natriumacetat und etwas Kupferchlorid in Nitrobenzol auf 190–200° entsteht N,N'-Dimethyl-indanthren (Syst. No. 3632) (BAYER & Co., D. R. P. 158287; C. 1905 I, 843).

**2-Brom-1-acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_3NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von 2-Brom-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid, neben 2-Brom-1-diacetylamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111; C. 1908 I, 569). — Gelbe Krystalle. — Beim Erhitzen für sich oder mit Natriumacetat und Kupferchlorid in Nitrobenzol (Bad. Anilin- u. Sodaf.) oder beim Erhitzen mit Alkalien entsteht das Bromanthrapyridon der nebenstehenden Formeln (Syst. No. 3239) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; C. 1908 II, 1658).



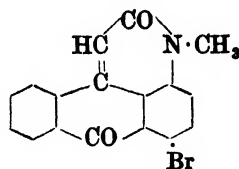
**4-Brom-1-amino-anthrachinon**  $C_{15}H_9O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$ . B. Aus 1-Brom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) durch Nitrieren und nachfolgende Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 203083; C. 1908 II, 1659). — Löslich in Pyridin mit brauner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Geht beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure in 4-Amino-1-oxo-anthrachinon (S. 268) über.

**4-Brom-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 4-Brom-1-nitro-anthrachinon mit einer Lösung von Methylamin in Pyridin auf etwa 60° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1908 II, 750). Beim Versetzen der Lösung von 1-Methylamino-anthrachinon in Pyridin mit 2 At.-Gew. Brom (B. & Co., D. R. P. 164791; C. 1905 II, 1757). — Braunrote Nadeln (aus Pyridin). F: 194°; die Lösung in Pyridin ist rot; die Lösung in Salzsäure ist fast farblos, sie gibt mit Wasser granatrote Fällung; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure blau (B. & Co., D. R. P. 164791). — Geht beim Behandeln mit Schwefelsäuremonohydrat oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure in 4-Methylamino-1-oxo-anthrachinon (S. 269) über (B. & Co., D. R. P. 203083; C. 1908 II, 1659). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P.

159129; *C.* 1905 II, 92). Reagiert mit 4-Amino-1-oxo-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid unter Bildung von [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 271) (B. & Co., D. R. P. 162824; *C.* 1905 II, 1206). — Hydrochlorid. Weiße Krystalle (B. & Co., D. R. P. 144634).

**4-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Bromieren von 1-Dimethylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 146691; *C.* 1903 II, 1351). — Granatrote Blätter (aus Pyridin und Methylalkohol). *F.*: 178°. Die Lösungen in Pyridin, Chloroform sind gelbrot, die in 40%iger rauchender Schwefelsäure gelb. — Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen grünblaue Farbstoffe. Verdünnte Mineralsäuren geben gut krystallisierende Salze. — Perbromid  $C_{16}H_{12}O_2NBr + Br_2$ . *B.* Aus salzsaurem 4-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon in Wasser durch Brom (B. & Co.). Gelblicher krystallinischer Niederschlag. Spaltet mit wäbr. Ammoniak oder in salzsaurer Lösung mit Disulfit das addierte Brom ab. Führt 1-Dimethylamino-anthrachinon in salzsaurer Lösung bei 80° in 4-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon über.

**4-Brom-1-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{17}H_{14}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 192201; *C.* 1908 I, 571). — Grünlichgelbe Krystalle. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, in Pyridin gelblich. — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht das N-Methyl-bromanthrapyridon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3227).



**5-Brom-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_2NBr = C_6H_2Br(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1,5-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) mit 1 Mol.-Gew. Methylamin in Pyridin auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* 1903 II, 750). — Braunrote goldglänzende Nadeln. Die Lösungen in Chloroform oder Eisessig sind bläulichrot. Die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; sie scheidet auf Zusatz von Wasser einen roten Niederschlag aus.

**5-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{12}O_2NBr = C_6H_2Br(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. Dimethylamin mit 1 Mol.-Gew. 1,5-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) (BAYER & Co., D. R. P. 139581; *C.* 1903 I, 679). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 180° 1-Monomethylamino-5-p-toluidino-anthrachinon.

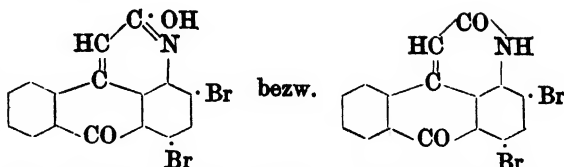
**2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon**  $C_{16}H_8O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Einw. von Bromdampf auf 1-Amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 115048; *C.* 1900 II, 1093; FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* 1904 II, 339). — Rotbraune Nadeln (aus Xylol). *F.*: 221°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (F., SCH.). Liefert beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 100–110° oder mit rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt auf 30–40° 3-Brom-4-amino-1-oxo-anthrachinon (S. 272) (B. & Co., D. R. P. 203083; *C.* 1908 II, 1659). Liefert beim Behandeln mit Aluminium und konz. Schwefelsäure bei ca. 20–30° 2,4- oder 1,3-Dibrom-1 oder 4-amino-anthron-(9) (S. 114) (B. & Co., D. R. P. 201542; *C.* 1908 II, 1218). Erhitzt man die Lösung in konz. Schwefelsäure mit Aluminium oder Kupferpulver auf 110–120°, so erhält man einen olivgrauen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 205422; *C.* 1909 I, 601). Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid in wäbrig-alkoholischer Lösung entsteht ein schwefelhaltiger Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 204772; *C.* 1909 I, 601). Acetylierung und Überführung der Acetylderivate in Kondensationsprodukte: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 198048; *C.* 1908 I, 1866. Liefert bei der Einw. von p-Toluidin 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 202) (B. & Co., D. R. P. 126392; *C.* 1901 II, 1374; F., SCH.).

**2,4-Dibrom-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1-Methylamino-anthrachinon mit 2 Mol.-Gew. Brom in Eisessig auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* 1905 II, 1757). — Braunrote Krystalle. *F.*: 158°. Die Lösung in Pyridin ist gelbrot; die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos und gibt mit Wasser eine rote Fällung. Löst sich in konz. Schwefelsäure gelb.

**2,4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{16}O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1-p-Toluidino-anthrachinon mit Brom in Eisessig bei 50° (BAYER & Co., D. R. P. 115048; *C.* 1900 II, 1093). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). In konz. Schwefelsäure gelbgrün löslich.

**2,4-Dibrom-1-acetamino-anthrachinon**  $C_{17}H_{12}O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid, neben 2,4-Dibrom-1-diacetylamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111;

C. 1908 I, 569). — Gelbe Krystalle. — Liefert, in Nitrobenzol gelöst, beim Erhitzen mit Ätzkali das Dibrom-anthrapyridon der nebenstehenden Formeln (Syst. No. 3239) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; C. 1908 II, 1658).



**2,4-Dibrom-1-diacetyl-amino-anthrachinon**  $C_{18}H_{11}O_4NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbe Krystalle; beim Erhitzen auf  $270^\circ$  entsteht ein gelber Küpenfarbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 191111; C. 1908 I, 569).

#### b) Nitro-Derivate des 1-Amino-anthrachinons.

**2-Nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen von [2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Orangerote Flocken. Leicht löslich in Pyridin mit Orangefarbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen mit Borsäure violettrot. Die Lösung in alkoh. Alkali ist rot.

**2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. In geringer Menge neben viel 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon beim Erwärmen von 1-Methylamino-anthrachinon mit Salpetersäure ( $33^\circ$  Bé) auf  $60-65^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). In geringer Menge neben 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon aus 1-Dimethylamino-anthrachinon beim Erhitzen mit Salpetersäure ( $42^\circ$  Bé) in Eisessig (B. & Co.).

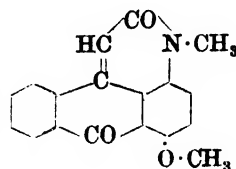
[2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan  $C_{17}H_{11}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei  $5-10^\circ$ , neben [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig, wobei sich [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan zuerst abscheidet (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**4-Nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . B. Man läßt auf eine Lösung von 1-Acetamino-anthrachinon in Schwefelsäure ( $66^\circ$  Bé) bei  $15^\circ$  Salpeterschwefelsäure einwirken und erhitzt sodann auf  $90-100^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 125391; C. 1901 II, 1219). Man behandelt [Anthrachinonyl-(1)]-oxamidsäure in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei  $5^\circ$  und verseift das Reaktionsprodukt mit Soda (NOELTING, WORTMANN, B. 39, 643). — Gelbrote Nadeln (aus Epichlorhydrin), rote Krystalle (aus Nitrobenzol). F:  $296^\circ$  (N., W.),  $290-295^\circ$  (B. & Co.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol; die Lösung in Schwefelsäure ist gelb (B. & Co.). — Läßt sich in 1,4-Diamino-anthrachinon und 1,4-Dioxy-anthrachinon (Chinizarin, Bd. VIII, S. 450) überführen (B. & Co.).

**4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Nitrieren von 1-Methylamino-anthrachinon mit Salpetersäure ( $33^\circ$  Bé) bei  $60^\circ$ , neben geringen Mengen 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). Neben geringen Mengen 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon beim Erhitzen von 1-Dimethylamino-anthrachinon mit Salpetersäure ( $42^\circ$  Bé) in Eisessig (B. & Co.). — Rotbraune Krystalle. F:  $250^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Eisessig; leichter löslich in Aceton und Pyridin mit orangeroter Farbe (B. & Co., D. R. P. 156759). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762).

**4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{11}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. s. im Artikel 4-Nitro-1-amino-anthrachinon. — Goldgelbes Krystallpulver (aus Eisessig oder Pyridin), rötlichgelbe Nadeln (aus Epichlorhydrin). F:  $256-258^\circ$ ; unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin; löslich in Eisessig, Anilin, Pyridin usw. mit goldgelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein gelb (BAYER & Co., D. R. P. 125391; C. 1901 II, 1219). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinon (S. 200) (BAYER & Co., D. R. P. 148767; C. 1904 I, 556).

**4-Nitro-1-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{17}H_{11}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 192201; C. 1908 I, 571). — Orangefarbene Prismen. Die Lösung in Pyridin ist gelb, in konz. Schwefelsäure gelblich. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht das Methoxyanthrapyridon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240).





**4-Nitro-1-benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Löst sich in Pyridin gelb, in konz. Schwefelsäure rot.

**N.N'-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{32}H_{18}O_{10}N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Bernsteinsäurechlorid in Nitrobenzol auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich.

**N.N'-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid**  $C_{34}H_{20}O_{10}N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gefärbt.

**[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan**  $C_{17}H_{11}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 5–10°, neben [2-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig, wobei sich [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan zuerst abscheidet (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1908 I, 1065). — Krystalle (aus Eisessig).

**4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ , s. Syst. No. 2221.

**5-Nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit Natriumdisulfid unter Druck auf 120–180° (Höchstler Farb., D. R. P. 78772; *Frdl.* 4, 305), neben dem als Hauptprodukt entstehenden 1.5-Diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 147851; *Frdl.* 7, 177; C. 1904 I, 132). Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit Dimethylanilin (B. & Co., D. R. P. 147851). — Rote Kryställchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 200°; löslich in Alkohol; in rauchender Schwefelsäure (70%  $SO_3$ ) mit roter Farbe löslich, die beim Stehen in Blau übergeht (H. F.). — Gibt in wäbr. Suspension bei der Einw. von Brom 2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) (B. & Co., D. R. P. 151512; C. 1904 I, 1677). Läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure auf 200–220°, Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser und Aufkochen in 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) überführen (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* 4, 297). Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 120–140° 5-Amino-1-phenoxy-anthrachinon (S. 273) (B. & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517).

**5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{11}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Methylamin in Pyridin bei 50° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Nadeln mit violetter Oberflächenschimmer. Die Lösung in Chloroform und Eisessig ist blaurot. Die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos, sie gibt beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag.

**5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. 1.5-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Dimethylamin in alkoh. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 136777, 156759; C. 1902 II, 1372; 1905 I, 310). Neben 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon aus 1-Dimethylamino-anthrachinon und der berechneten Menge Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung bei 50–60° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 120–130° 5-Dimethylamino-1-phenoxy-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517). Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 180° 1-Monomethylamino-5-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 139581; C. 1903 I, 679).

**5-Nitro-1-anilino-anthrachinon**  $C_{20}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon und Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1373). — Gibt beim Erhitzen mit Phenol und Kaliumhydroxyd auf 120–140° 5-Anilino-1-phenoxy-anthrachinon (S. 273) (B. & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517).

**5-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit p-Toluidin in Pyridin am Rückflußkühler, neben 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1373). — Bräunlich violette Blättchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton mit violetter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte gelbbraun, beim Erhitzen schwach rot löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach rötlich.



**5-Nitro-1- $\alpha$ -naphthylamino-anthrachinon**  $C_{24}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-anthrachinon mit  $\alpha$ -Naphthylamin auf  $160^\circ$ , neben 1.5-Bis- $\alpha$ -naphthylamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1373). — Bräunlich violette Nadelchen (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton mit himbeerroter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte grün, beim Erhitzen grünblau löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade grünblau.

**5-Nitro-1-benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 5-Nitro-1-amino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; in konz. Schwefelsäure orange löslich.

**N.N'-Bis-[5-nitro-anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{22}H_{10}O_{10}N_4 = [O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . *B.* Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon und Succinylchlorid in Nitrobenzol bei  $100^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**N.N'-Bis-[5-nitro-anthrachinonyl-(1)]-maleinsäurediamid**  $C_{22}H_{10}O_{10}N_4 = [O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH:]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-1-amino-anthrachinon und Maleinsäure oder Maleinsäureanhydrid in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid auf  $100$ – $110^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**7-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.7-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit p-Toluidin auf  $130^\circ$ , neben 1.7-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1373). — Violett-schwarze Nadelchen (aus Aceton). Leicht löslich in Aceton mit violetter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte braungelb, beim Erhitzen schmutzig rotbraun löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach rötlich.

**8-Nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit Dimethylanilin (BAYER & Co., D. R. P. 147851; C. 1904 I, 132). — Rote Krystalle. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_2$ ) mit gelber Farbe.

**8-Nitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 1.8-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Methylamin in Pyridin auf  $50^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Granatrote Nadeln (aus Pyridin). Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist fuchsinrot. Die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; sie gibt beim Verdünnen mit Wasser einen braunroten Niederschlag.

**8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit alkoh. Dimethylamin (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1372). Eine weitere Bildung s. in dem Artikel 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon. — Krystalle (aus Pyridin): Die Lösung in Chloroform ist blaurot. Die fuchsinrote Lösung in Eisessig entfärbt sich beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung eines krystallinischen Niederschlages. Löst sich in verd. Salzsäure und in konz. Schwefelsäure farblos.

**8-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit Äthylamin in Pyridin auf  $50^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Braune Nadeln mit grünem Metallglanz.

**8-Nitro-1-diäthylamino-anthrachinon**  $C_{17}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Bei der Kondensation von 1 Mol.-Gew. 1.8-Dinitro-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. Diäthylamin in Pyridin auf  $50$ – $70^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1372). — Canthariden-glänzende Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist blaurot. Die Lösung in heißem Eisessig ist bläulichrot und wird beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung eines Niederschlages entfärbt. Unlöslich in verd. Salzsäure. Löst sich in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, beim Erhitzen mit Borsäure schmutzig violett.

**8-Nitro-1-anilino-anthrachinon**  $C_{20}H_{12}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-anthrachinon mit Anilin auf  $130^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1373). — Bläulich violette Nadelchen (aus Eisessig).

**8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Als Hauptprodukt beim Eintragen von 1.8-Dinitro-anthrachinon in ein Gemisch aus p-Toluidin und Pyridin, neben 1.8-Di-p-toluidino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1373). — Krystalle (aus Eisessig). Leicht löslich in Aceton mit kirschroter Farbe; in konz. Schwefelsäure in der Kälte schmutzig braun, beim Erhitzen violettblau löslich. Eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach violett.

**2-Brom-4-nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_7O_4N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Beim allmählichen Versetzen einer wäßrigen Suspension von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon mit Brom (Höchster Farbw., D. R. P. 144111; *C.* 1903 II, 778). — Rote Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb. — Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen blaue Farbstoffe.

**2-Brom-5-nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_7O_4N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$ . *B.* Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon durch Behandlung mit Brom in Eisessig bei 20–30° (BAYER & Co., D. R. P. 160169; *C.* 1905 I, 1447). — Rotbraune Nadeln (aus Pyridin oder Eisessig). F: 240–245°. Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Pyridin oder Anilin. Die Lösung in Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure oliv. Beim Erwärmen mit borsäurehaltiger Schwefelsäure erfolgt lebhaftere Rotfärbung (B. & Co., D. R. P. 160169). Überführung in einen Farbstoff der Indanthrenreihe: B. & Co., D. R. P. 158287; *C.* 1905 I, 843.

**4-Brom-5-nitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_9O_4N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon durch Bromieren (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* 1905 II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist blauröt. Ist in konz. Salzsäure schwer löslich; die Lösung gibt mit Wasser eine rotviolette Fällung. Löst sich in konz. Schwefelsäure hellgelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure violett.

**4-Brom-8-nitro-1-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{11}O_4N_2Br = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2Br \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Aus 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon durch Bromieren (BAYER & Co., D. R. P. 146691; *C.* 1903 II, 1351). — Braune Nadeln. F: 198°. Die Lösungen in Pyridin und Chloroform sind blauröt, die in konz. Schwefelsäure fast farblos. Gibt mit konz. Säuren Salze, die durch Wasser zerlegt werden.

**2,4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_5O_4N_2Br_2 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Suspension von 5-Nitro-1-amino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 151512; *C.* 1904 I, 1677). — Rote Nadeln (aus Pyridin oder Nitrobenzol). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, leicht löslich in heißem Pyridin und Nitrobenzol mit rotgelber Farbe. Unlöslich in Alkalien und verd. Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb. Sie wird beim Erhitzen mit Borsäure auf 100° lebhaft violett; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist grün. Beim Erhitzen mit Anilin entsteht 2-Brom-1-amino-4,5-dianilino-anthrachinon (S. 217); analog verläuft die Reaktion mit p-Toluidin.

**2,4-Dinitro-1-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erhitzen von [2,4-Dinitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan (s. u.) mit Schwefelsäure (66° B $\phi$ ) auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* 1906 II, 468). — Rote Flocken. Die Lösung in Pyridin ist orange. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) braunrot, in konz. Schwefelsäure beim Erwärmen mit Borsäure rotviolett.

**2,4-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_9O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Bei längerem Erwärmen von 1-Methylamino-anthrachinon, 1-Dimethylamino-anthrachinon oder 2-Nitro-1-methylamino-anthrachinon oder 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon mit Salpetersäure (42° B $\phi$ ) auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* 1905 I, 310). — Orangerote Krystalle. Die Lösungen in Eisessig oder Pyridin sind orange (B. & Co., D. R. P. 156759). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 2-Nitro-1-methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* 1905 II, 1762).

**Bis-[2,4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin**  $C_{28}H_{11}O_{12}N_6 = [C_6H_3(CO)_2C_6H(NO_2)_2]_2NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von Di-[anthrachinonyl-(1)]-amin mit 95%iger Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 213501; *C.* 1909 II, 1100). — Orangefarbene Krystalle. Ziemlich schwer löslich in den indifferenten organischen Lösungsmitteln; sehr schwer löslich in konz. Schwefelsäure (B. & Co.).

**[2,4-Dinitro-anthrachinonyl-(1)]-urethan**  $C_{17}H_{11}O_8N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Nitrierung von [Anthrachinonyl-(1)]-urethan (S. 182), gelöst in Eisessig und Schwefelsäuremonohydrat, mit Salpetersäure (48° B $\phi$ ) bei 45° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; *C.* 1906 II, 468). — Gelbe Prismen (aus Eisessig).

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] BAYER & Co., D. R. P. 268592; *C.* 1914 I, 313.

<sup>2)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ECKERT, STEINER, *M.* 35 [1914], 1140.

**4.5-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° B $\phi$ ) (BAYER & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). — Dunkle Nadeln. Schwer löslich in Eisessig mit roter Farbe, die auf Zusatz von wenig Salzsäure blauer wird; die Lösung in Pyridin ist rot (B. & Co., D. R. P. 156759). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 160° bis zum Violettwerden der Schmelze 4-Nitro-1-methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon (S. 209); steigert man die Temperatur auf ca. 200° und erhitzt man, bis die Farbe der Schmelze grünblau geworden ist, so erhält man 1-Methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 217) (B. & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762).

**4.8-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_9O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 8-Nitro-1-methylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° B $\phi$ ) bei 30–40° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). — Die Lösung in Pyridin ist blaurot; löst sich wenig in Eisessig mit roter Farbe; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wird die Lösung blauer (B. & Co., D. R. P. 156759). Beim Erhitzen mit p-Toluidin entsteht 4-Nitro-1-methylamino-8-p-toluidino-anthrachinon (S. 214) und dann 4-Methylamino-1.5-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 217) (B. & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762).

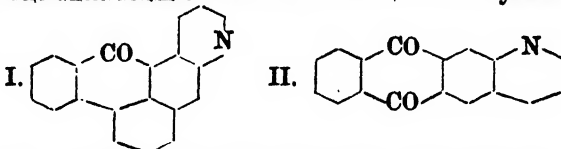
**4.8-Dinitro-1-äthylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{11}O_6N_3 = O_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 8-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° B $\phi$ ) bei 30° bis 40° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). — Rotbraune Nadeln. F: 253°. Blaurot löslich in Pyridin; unlöslich in Salzsäure.

#### 2-Amino-anthrachinon und seine Derivate.

**2-Amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3NH_2$ . B. Beim Kochen von 2-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit überschüssiger alkal. Zinnchloridlösung (KLEGL, B. 38, 295). Beim Erhitzen von 2-Nitro-anthrachinon mit wäbr. Schwefelammonium auf 100° (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4435). Beim Erhitzen von 2 g Anthrachinonsulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 337) mit 25 ccm 25%igem Ammoniak auf 190° (v. PERGER, B. 12, 1567; vgl. BOUCCART, B. 12, 1418; Bl. [2] 33, 264). Man oxydiert 2-Acetamino-anthrachinon (Bd. XII, S. 1336) mit Chromsäure zu 2-Acetamino-anthrachinon und kocht dieses mit alkoh. Kali (LIEBERMANN, A. 212, 61). Neben 1-Amino-anthrachinon aus 3'-Amino-benzophenoncarbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° (Basler chem. Fabr., D. R. P. 148110; C. 1904 I, 328).

Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 302° (v. P.; LIE.). Sublimiert im Kohlendioxidstrom in roten Nadeln (v. P.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Benzol (BOUCCART). Die Lösungen fluorescieren nicht (LIE.). Unlöslich in Alkalien (BOUCCART). Liefert mit Salzsäure und Schwefelsäure krystallisierte Salze, die durch Wasser völlig zerlegt werden (BOUCCART). — 2-Amino-anthrachinon liefert beim Schmelzen mit Kali bei 150–200° Indanthren (Syst. No. 3632) und Alizarin (Bd. VIII, S. 439) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129845; C. 1902 I, 839; SCHOLL, BERBLINGER, B. 36, 3427; vgl. LIEBERMANN, A. 212, 63). Wird 2-Amino-anthrachinon bei 200–300° mit Kali verschmolzen, so scheidet sich bei Luftzutritt zur wäbr. Lösung der Schmelze ein Gemisch aus Indanthren und einem anderen blauen Farbstoff, Indanthren B, aus (SCHOLL, BER., B. 36, 3428; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 129845, 135407; C. 1902 I, 839; II, 1231). Indanthren wird zum Hauptprodukt der Reaktion, wenn die Kalischmelze bei Gegenwart von Oxydationsmitteln ausgeführt wird; Indanthren B wird Hauptprodukt, wenn die Kalischmelze bei niedriger Temperatur und in Gegenwart von Reduktionsmitteln ausgeführt wird (SCHOLL, BER.; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 135408; C. 1902 II, 1231). Wird die Kalischmelze des 2-Amino-anthrachinons bei 330–350° vorgenommen, so scheidet sich aus wäbr. Lösung der Schmelze bei Luftzutritt Flavanthren (Syst. No. 3611) aus (SCHOLL, BER.; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 133686; C. 1902 II, 316). Indanthren und Flavanthren entstehen nebeneinander, wenn 2-Amino-anthrachinon mit sauren Oxydationsmitteln behandelt wird (SCHOLL, BER.; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 139633, 141355; C. 1903 I, 747, 1198). 2-Amino-anthrachinon läßt sich auch durch Erhitzen mit wasserfreiem Aluminiumchlorid auf 250–280° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136015; C. 1902 II, 1233) oder beim Kochen mit Antimonpentachlorid in Nitrobenzol in Flavanthren überführen (B. A. S. F., D. R. P. 138419; C. 1903 I, 210; SCHOLL, B. 40, 1695). Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Aluminiumchlorid in Gegenwart von Nitrobenzol entsteht ein braunroter Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 206464; C. 1909 I, 1058). 2-Amino-anthrachinon liefert beim Behandeln mit Aluminium und konz. Schwefelsäure bei 20–30° 2 oder 3-Amino-anthron-(9) (S. 114) (BAYER & Co., D. R. P. 201542; C. 1908 II, 1218). Erwärmt man 2-Amino-anthrachinon mit Kupferpulver und 90%iger Schwefelsäure auf 90°, so erhält man einen braunen Küpenfarbstoff (Indanthrenbraun; vgl. Schultz, Tab. No. 867) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 190856; C. 1907 II, 2010). Beim Behandeln von 2-Amino-anthrachinon mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entsteht 2-Amino-anthracen (Bd. XII, S. 1335) (ROEMER, B. 15, 224). 2-Amino-anthrachinon liefert bei der Chlorierung mit Sulfurylchlorid  $\alpha$ -Chlor-

2-amino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842). Liefert mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Brom in indifferenten Lösungsmitteln oder in wäßr. Suspension 1,3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 158474; C. 1905 I, 844; vgl. SCHOLL, B. 40, 1701). Liefert mit Salpetersäure (D: 1,50) bei  $-10^\circ$  3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) und 1,3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221), mit Salpetersäure (D: 1,52) bei  $35-40^\circ$  1,3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon und 3-Nitro-1-oxy-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4431; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69). 2-Amino-anthrachinon läßt sich durch Einw. von salpetriger Säure in siedendem Eisessig in 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) überführen (LIEBERMANN, A. 212, 63). 2-Amino-anthrachinon gibt in siedendem Nitrobenzol mit p-Dibrom-benzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer 2-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (s. u.) und N,N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-p-phenylen-diamin (S. 194) (LAUBÉ, B. 40, 3564). 2-Amino-anthrachinon liefert bei der Einw. von Glycerin in konz. Schwefelsäure  $\beta$ -Benzanthronchinolin (Formel I) (Syst. No. 3193) (B. A. S. F., D. R. P. 171939; C. 1906 II, 573; BALLY, B. 38, 194) und  $\gamma$ -Anthrachinonchinolin (Formel II) (Syst. No. 3228) (B. A. S. F., D. R. P. 171939; BALLY, SCHOLL, B. 44 [1911], 1657 Anm. 4).  $\beta$ -Benzanthronchinolin entsteht aus 2-Amino-anthrachinon auch bei der Einw. von Derivaten des Glycerins, wie Dichlorhydrin, in konz. Schwefelsäure bei  $150^\circ$  (B. A. S. F., D. R. P. 204354; C. 1909 I, 113). 2-Amino-anthrachinon gibt mit dem aus 2-Chlor-anthrachinon erhältlichen Chlor-benzanthron (Bd. VII, S. 519) einen orangefarbenen Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 200014; C. 1908 II, 364). Beim Erhitzen mit 1,5-Dichlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid entsteht 1,5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon (S. 207) (B. & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206). 2-Amino-anthrachinon gibt beim Kochen mit Bernsteinsäure in Nitrobenzol N,N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-succinamid (B. & Co., D. R. P. 210019, 212436; C. 1908 II, 83, 769).



$C_{14}H_8O_2N + HCl$ . Fast weiße Nadeln (ROEMER, B. 15, 1792).

#### Funktionelle Derivate des 2-Amino-anthrachinons.

2-Methylamino-anthrachinon  $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) mit Methylamin in Pyridinlösung auf  $170^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). Aus 2-Phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 343) und Methylamin (B. & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517). — Hochrote Nadeln. Lösung in Chloroform orangegelb (B. & Co., D. R. P. 144634).

2-Dimethylamino-anthrachinon  $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man erwärmt 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit dem 12-fachen Gewicht konz. Schwefelsäure 27–29 Minuten im Wasserbade auf  $80^\circ$  und oxydiert die in 100–150 Tle. Wasser gegessene Lösung des entstandenen 2-Dimethylaminodiphenylmethan-carbonsäure-(9) (S. 114) unter Erwärmen mit Eisenchlorid (auf 100 g Dimethylaminodiphenylmethan-carbonsäure 350 ccm Eisenchlorid-Lösung, D: 1,30) (HALLER, GUYOT, Bl. [3] 25, 206; vgl. Soc. St. Denis, D. R. P. 112297; C. 1900 II, 655). Beim Erhitzen von 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit konz. Schwefelsäure (H., G., C. r. 126, 1544; Soc. St. Denis, D. R. P. 108837; C. 1900 I, 1214; LIMPRICHT, SEYLER, A. 307, 312). — Rote Nadeln (aus Toluol) (H., G.), säulen- oder keilförmige Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Eisessig) (L., S.). F:  $181^\circ$  (H., G., C. r. 126, 1544),  $180^\circ$  (L., S.). Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol, kaum in Äther (L., S.). Schwierig sublimierbar; gibt mit den Mineralsäuren farblose, durch Wasser leicht zersetzbare Salze (H., G., Bl. [3] 25, 208). Färbt Wolle in saurem Bade orangefarben (Soc. St. D., D. R. P. 108837).

2-Diäthylamino-anthrachinon  $C_{18}H_{17}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus 4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) bzw. 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) analog 2-Dimethylamino-anthrachinon (HALLER, GUYOT, C. r. 126, 1546; Bl. [3] 25, 208; Soc. St. Denis, D. R. P. 108837, 112297; C. 1900 I, 1213; 1900 II, 655). — Rote Nadeln, rote Blättchen (aus Toluol). F:  $162^\circ$  (H., G., C. r. 126, 1546),  $156^\circ$  (H., G., Bl. [3] 25, 208). In 1 Liter kalten Alkohols lösen sich etwa 4–5 g (Soc. St. D., D. R. P. 108837).

2-[4-Brom-anilino]-anthrachinon  $C_{20}H_{11}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon, p-Dibrom-benzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer, neben N,N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-p-phenylen-diamin (LAUBÉ, B. 40, 3564). — Kugelige, scharlachrote Krystalle (aus Alkohol). F:  $242^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol, sonst ziemlich leicht löslich mit roter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit kornblumenblauer Farbe.

**2-Äthylbenzylamino-anthrachinon**  $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 4'-Äthylbenzylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) durch Kondensation mit konz. Schwefelsäure bei 80° und Oxydation des entstehenden Anthranol-derivats mit  $FeCl_3$  (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 208; Soc. St. Denis, D. R. P. 114198; *C.* 1900 II, 884). Aus 4'-Äthylbenzylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Schwefelsäure bei 175° (Soc. St. Denis, D. R. P. 114197; *C.* 1900 II, 883). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 131° (H., G.). Sehr wenig löslich in Wasser (Soc. St. D., D. R. P. 114197). Liefert sehr leicht eine (wahrscheinlich in der Benzylgruppe substituierte) Sulfonsäure (H., G.).

**2-Benzalamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man erhitzt 2-Amino-anthrachinon mit Benzaldehyd 10 Minuten zum Sieden (KAUFLEDER, *C.* 1904 I, 289). — Gelbe bis braune Krystalle (aus Anisol). F: 185—187°. Leicht löslich in heißem Toluol, Anisol, Nitrobenzol, ziemlich in heißem Chloroform. — Wird durch Eisessig und Anilin schnell zersetzt, ebenso durch alkoh. Kali und durch Säuren.

**2-[2-Nitro-benzalamino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Nitro-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* 1904 I, 289). — Orange-gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 216—218°. Sehr leicht löslich in heißem Anisol, Nitrobenzol, ziemlich in heißem Benzol, etwas in Äther, Alkohol.

**2-[3-Nitro-benzalamino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 3-Nitro-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* 1904 I, 289). — Gelbe Nadeln (aus Toluol). F: 245—246°. Löslichkeit wie bei der 2-Nitro-Verbindung.

**2-[4-Nitro-benzalamino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Nitro-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* 1904 I, 289). — Braungelbe Nadeln (aus Toluol). F: 246—249°. Schwerer löslich als die 2- und 3-Nitro-Verbindung.

**2-Salicylalamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Bei kurzem Kochen von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) mit 2-Amino-anthrachinon (K., *C.* 1904 I, 289). — Gelbe Nadeln (aus Anisol). F: 229—231°.

**2-[4-Oxy-benzalamino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 4-Oxy-benzaldehyd mit 2-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol (K., *C.* 1904 I, 289). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). Erweicht bei 253—255°, schmilzt bei 258°.

**[Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin, asymm. Dianthrachinonylamin**  $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-anthrachinon mit 1-Amino-anthrachinon bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat, Kupferchlorid und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 174699; *C.* 1906 II, 1225); beim Erwärmen von 2-Amino-anthrachinon und 1-Nitro-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat (Höchstes Farbw., D. R. P. 201327; *C.* 1908 II, 997). — Dunkelbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in organischen Lösungsmitteln; löst sich in konz. Schwefelsäure blaugrün, die Lösung wird auf Zusatz von Borsäure erst blau und beim Erwärmen violett (B. & Co., D. R. P. 178129; *C.* 1907 I, 774). — Liefert beim Nitrieren mit 95%iger Salpetersäure [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-[2,4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 196) (B. & Co., D. R. P. 178129; vgl. ECKERT, STEINER, *M.* 35 [1914], 1142). Die Nitrierung in Nitrobenzol durch Salpetersäure (48° B $\phi$ ) bei 60—80° führt zu [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 196) (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 186465; *C.* 1907 II, 866; ECKERT, STEINER, *M.* 35 [1914], 1141). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 100—130° entsteht ein ungebeizte Wolle in braunroten Tönen anfärbender Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 174699). Findet unter der Bezeichnung Algolorange (vgl. Schultz, *Tab.* No. 824) Verwendung als Küpfenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 208845; *C.* 1909 I, 1678).

**Di-[anthrachinonyl-(2)]-amin**  $C_{28}H_{15}O_4N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3]_2NH$ . *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 337) und 2-Amino-anthrachinon, zweckmäßig in Gegenwart von Alkalicarbonat (Höchstes Farbw., D. R. P. 216083; *C.* 1909 II, 1950). — Unlöslich in Alkohol, sehr wenig in Anilin, Nitrobenzol, Chinolin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird auf Zusatz von Formaldehyd olivfarben.

**2-Acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2-Acetamino-anthracen (Bd. XII, S. 1336) in siedendem Eisessig durch Hinzufügen einer konz.

wäBr. Lösung von Chromsäure (LIEBERMANN, A. 212, 61). Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (v. PERGER, B. 12, 1569). — Gelbe Krystalle. F: 257° (v. P.). Scheidet sich aus essigsaurer Lösung, wahrscheinlich als Essigsäureverbindung, in farblosen Nadeln ab, die bei 120° gelb werden und dann bei 263° schmelzen (LIE.). Löslich in Alkohol und Äther (v. P.). — Bei der Einw. von Phosphoroxchlorid entsteht ein Produkt, das sich in Schwefelsäure rot mit einem Stich ins Violette löst (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 198048; C. 1908 I, 1866).

**2-Diacetyl-amino-anthrachinon**  $C_{18}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch 8-stdg. Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon mit Acetanhydrid auf 180° (SCHOLL, B. 40, 1702). Durch Erhitzen von 1.3-Dibrom-2-diacetyl-amino-anthrachinon mit Kupferpulver auf 180—200° (SCH.). — Gelbe Kryställchen (aus Eisessig). F: 258°.

**2-Benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist hellgelb, in konz. Schwefelsäure gelb.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-succinamid**  $C_{22}H_{15}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Bernsteinsäure in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 210019; C. 1909 II, 83). — Hellgelbes Pulver. Fast unlöslich in den organischen Lösungsmitteln; löslich in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-adipinsäurediamid**  $C_{24}H_{17}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$ . B. Durch Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon und Adipinsäure in Nitrobenzol in Gegenwart von Phosphorpentachlorid auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**[Anthrachinonyl-(2)]-urethan**  $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 2-Amino-anthrachinon mit Chlorameisensäureäthylester in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Goldgelbe Blättchen. In organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure.

**N.N'-Di-[anthrachinonyl-(2)]-p-phenylendiamin**  $C_{24}H_{19}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon, p-Dibrom-benzol in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferacetat oder Kaliumcarbonat und Kupfer, neben 2-[4-Brom-anilino]-anthrachinon (LAUBÉ, B. 40, 3565). — Dunkelbraunes Pulver. F: 300°. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin, Nitrobenzol mit dunkelroter Farbe, unlöslich in Alkohol, Benzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichblau.

#### *Substitutionsprodukte des 2-Amino-anthrachinons.*

**1-Chlor-2-amino-anthrachinon**  $C_{16}H_9O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . B. Durch Verseifung von 1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Rotbraune Krystalle. F: 234—236°.

**1-Chlor-2-acetamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{11}O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man kocht 2-Amino-anthrachinon in Eisessig mit Essigsäureanhydrid, fügt nach erfolgter Acetylierung Natriumacetat hinzu und leitet bei 80—90° Chlor ein (B. A. S. F., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Hellgelbe Blättchen oder Nadelchen (aus Eisessig oder aus Alkohol). F: 240—241°.

**[1-Chlor-anthrachinonyl-(2)]-urethan**  $C_{17}H_{11}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man behandelt 2-Amino-anthrachinon mit Chlorameisensäureäthylester und chloriert das Reaktionsprodukt in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 90° (B. A. S. F., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Hellgelbe Blättchen. F: 189—191°.

**3-Chlor-2-amino-anthrachinon**  $C_{16}H_9O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von 4'-Chlor-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 200° (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; C. 1904 I, 328). — F: 280—283°. Sublimierbar.

**x-Chlor-2-amino-anthrachinon**  $C_{16}H_9O_2NCl = C_{14}H_7O_2Cl \cdot NH_2$ . B. Aus 2-Amino-anthrachinon und Sulfurylchlorid (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol oder Essigsäure). Die Lösung in Schwefelsäure (66° B<sub>é</sub>) ist braungelb.

**5.8-Dichlor-2-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{11}O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man erhitzt 10 g 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2)



(Syst. No. 1907) mit 240 g konz. Schwefelsäure  $2\frac{1}{2}$ —3 Stunden auf  $92^{\circ}$  (SEVERIN, *C. r.* 130, 1406; vgl. *Bl.* [3] 25, 499). — Bronzerote Nadeln (aus Benzol). F:  $188^{\circ}$ . Löslich in Essigsäure, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Äther.

**5.8-Dichlor-2-diäthylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{15}O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Analog der des 5.8-Dichlor-2-dimethylamino-anthrachinons (S., *C. r.* 130, 1406; vgl. *Bl.* [3] 25, 499). — Bronzerote Nadeln (aus Benzol). F:  $175^{\circ}$ . Löslich in Essigsäure, Benzol und Toluol, unlöslich in Alkohol und Äther.

**5.6.7.8-Tetrachlor-2-diäthylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{13}O_2NCl_4 = C_6Cl_4(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit der 10-fachen Menge konz. Schwefelsäure und Oxydation des entstehenden Anthranolderivats mit Eisenchlorid (HALLER, UMBROVE, *Bl.* [3] 25, 748). — Dunkelrote Nadeln (aus Toluol). F:  $144^{\circ}$ . Löslich in Benzol, schwer löslich in den Alkoholen, leicht in Eisessig. Bildet ein grünes Sulfat, welches sich mit Wasser rasch zersetzt.

**3-Brom-2-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH_2$ . *B.* Man nitriert die nicht näher beschriebene 4'-Brom-benzophenon-carbonsäure-(2), reduziert die erhaltene Nitroverbindung zur Aminoverbindung und erhitzt diese mit konz. Schwefelsäure (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* 1904 I, 328). — F:  $267$ — $270^{\circ}$ .

**1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_7O_2NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$ . *B.* Man schüttelt 20 g 2-Amino-anthrachinon 9 Stunden mit 40 g Brom und 600 g Wasser und wäscht das Reaktionsprodukt mit Disulfidlösung und Wasser (SCHOLL, *B.* 40, 1701; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 158474; *C.* 1905 I, 844). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). F:  $239^{\circ}$  (SCH.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb (B. & Co., D. R. P. 158474). — Liefert beim Erhitzen mit Kupferchlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol auf  $150^{\circ}$  die Verbindung  $C_6H_4(CO)_2C_6HBr \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} C_6HBr(CO)_2C_6H_4$  (Syst. No. 3632) (B. & Co., D. R. P. 167255; *C.* 1906 I, 881); beim Erhitzen auf Temperaturen oberhalb  $180^{\circ}$  wird Dibrom-indanthren (Syst. No. 3632) erhalten (B. & Co., D. R. P. 158474, 167255; *Frdl.* 8, 342; *C.* 1905 I, 844). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Kupferchlorid und gepulvertem Ätznatron auf  $150^{\circ}$  entsteht Dibrom-flavanthren (Syst. No. 3611) (B. & Co., D. R. P. 172733; *C.* 1906 II, 647). Gibt mit p-Toluidin 3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 197) (B. & Co., D. R. P. 184391; *C.* 1907 II, 766).

**1.3-Dibrom-2-diacetyl-amino-anthrachinon**  $C_{18}H_{11}O_4NBr_2 = C_6H_4(CO)_2C_6HBr_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, *B.* 40, 1701). — Gelbgrüne Krystalle. F:  $202^{\circ}$ . — Gibt beim Erhitzen mit Kupferpulver auf  $180$ — $200^{\circ}$  2-Diacetyl-amino-anthrachinon.

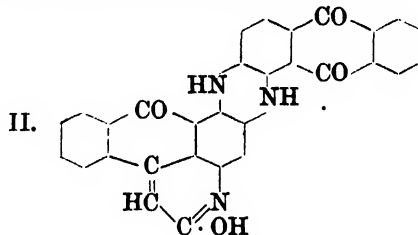
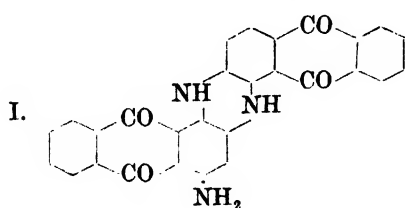
**5.8-Dibrom-2-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{17}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von 3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1907) mit Schwefelsäure ( $66^{\circ}$  Bé) (SEVERIN, *C. r.* 142, 1276; *C.* 1907 I, 1119). — Rotbronzeene Nadeln. F:  $218^{\circ}$ .

**5.8-Dibrom-2-diäthylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{19}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2(CO)_2C_6H_3 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Analog der des 5.8-Dibrom-2-dimethylamino-anthrachinons (SEVERIN, *C.* 1907 I, 1120). — Rote Nadelchen. F:  $198^{\circ}$ .

**1-Nitro-2-amino-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 167410; *C.* 1906 I, 1065). — Rote Flocken. Leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Borsäure eine braune Lösung. Die Lösung in alkoh. Alkali ist braun.



[4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin<sup>1)</sup>  $C_{28}H_{15}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)_2]_2NH$ . B. Aus [Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin, in Nitrobenzol suspendiert, und Salpetersäure (48° B $\phi$ ) bei 60—80° (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 186465; C. 1907 II, 866). — Ziegelrote Blättchen. Zersetzt sich bei 315° unter Verpuffung (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 186465). — Liefert bei der Reduktion, z. B. mit wäßr. Schwefelnatriumlösung, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin



(S. 201) (B. A. S. F., D. R. P. 186465, 198025; C. 1907 II, 866; 1908 I, 1814). Beim Verschmelzen mit krystallisiertem Natriumsulfid und Ätznatron entsteht das Aminoindanthren der Formel I (Syst. No. 3774) (B. A. S. F., D. R. P. 186465, 198025). Gibt mit rauchender Schwefelsäure und Schwefel in Gegenwart von Eisessig oder Essigsäureanhydrid die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3893) (B. A. S. F., D. R. P. 200015; C. 1908 II, 463).

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-[2,4-dinitro-anthrachinonyl-(1)]-amin<sup>1)</sup>  $C_{28}H_{15}O_{10}N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_2(CO)_2C_6H_4$ . B. Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(1)]-[anthrachinonyl-(2)]-amin mit 95%iger Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 178129; C. 1907 I, 774). — Goldgelbe Blättchen. Schwer löslich in organischen indifferenten Lösungsmitteln. Löst sich in rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) mit brauner Farbe. — Gibt beim Behandeln mit Reduktionsmitteln einen grünen Küpenfarbstoff.

[1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan  $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Nitrieren von [Anthrachinonyl-(2)]-urethan in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure bei 5—10°, neben [3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan; man trennt durch fraktionierte Krystallisation aus Nitrobenzol, wobei sich die 3-Nitroverbindung zuerst ausscheidet (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen mit Borsäure orange, die Lösung in alkoh. Natronlauge orange.

3-Nitro-2-amino-anthrachinon  $C_{14}H_9O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH_2$ . B. Aus [3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). Beim Eintragen von 3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) in eine Lösung von Phenol in Schwefelsäure (66° B $\phi$ ) (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 148109; C. 1904 I, 230; SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4434). — Gelbe Krystalle (aus Xylol). F: 305—306°; ziemlich leicht löslich in heißem Nitrobenzol, schwer in Xylol (SCHOLL, SCHN., EB.), schwer in Alkohol, Benzol (B. A. S. F., D. R. P. 148109) und Pyridin mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 167410). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange, die in alkoh. Alkali kirschrot (B. & Co., D. R. P. 167410). — Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium entsteht 2,3-Diamino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 148109; SCHOLL, KAČER, B. 37, 4531). 3-Nitro-2-amino-anthrachinon gibt bei der Diazotierung in mäßig verd. Schwefelsäure mit einem großen Überschuß von nitrosen Gasen und nachfolgender Behandlung mit Alkohol 2-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) (SCHOLL, SCHN., EB.).

[3-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan  $C_{17}H_{12}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im Artikel [1-Nitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan. — Krystalle (aus Nitrobenzol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, die in alkoh. Natronlauge orange (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065).

3-Nitro-2-nitramino-anthrachinon  $C_{14}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot NO_2$ , s. Syst. No. 2221.

[Anthrachinonyl-(1)]-[5-nitro-anthrachinonyl-(2)]-amin  $C_{28}H_{14}O_8N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2 \cdot NO_2$ . B. Beim Erhitzen von 6-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit 1-Amino-anthrachinon, Nitrobenzol, Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von ECKERT, STEINER, M. 35 [1914], 1141, 1142.

**1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon**  $C_{17}H_7O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Verseifen von [1.3-Dinitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan mit Schwefelsäure (66° B $\epsilon$ ) bei 80° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468). Aus 1.3-Dinitro-2-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) und Phenol in konz. Schwefelsäure (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4438). — Gelbe Prismen (aus Eisessig). F: 279—280°; leicht löslich in heißem Anilin und Nitrobenzol; die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangefarben; sie wird beim Erwärmen mit Borsäure orangegelb; die Lösung in rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) ist orangefarben (B. & Co.). — Wird durch wäßr. Schwefelammonium zu 1.2.3-Triamino-anthrachinon (S. 216) reduziert (SCHOLL, SCHN., E.). — Natriumsalz. Rot mit metallischem Oberflächenglanz; wasserempfindlich (SCHOLL, SCHN., E.).

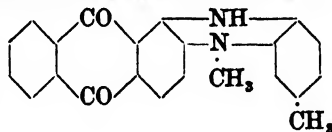
[1.3-Dinitro-anthrachinonyl-(2)]-urethan  $C_{17}H_{11}O_6N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [Anthrachinonyl-(2)]-urethan durch Nitrieren mit 95%iger Salpetersäure bei 40° (BAYER & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468). — Die Lösung in Schwefelsäure fast farblos.

### Diaminoderivate des Anthrachinons.

#### 1.2-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

**1.2-Diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 187) oder von 1-Nitro-2-amino-anthrachinon (S. 195) (BAYER & Co., D. R. P. 170562; C. 1906 II, 80; vgl. D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1066). — Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Xylol, löslich in Pyridin, Anilin und Chinolin mit roter bis rotvioletter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 170562). — Gibt bei der Kondensation mit o-Diketonen wie  $\beta$ -Naphthochinon, Anthrachinon-(1.2) oder Phenanthrenchinon Azine, die Farbstoffcharakter besitzen (B. & Co., D. R. P. 170562). Beim Erhitzen von 1.2-Diamino-anthrachinon mit Alizarin in Phenol bei Gegenwart von Borsäure entsteht ein indanthrenartiger Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 178130; C. 1907 I, 775; SCHOLL, Privatmitteilung).

**2-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Nitro-2-amino-anthrachinon (S. 195) und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 184391; C. 1907 II, 766). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach bräunlich und wird auf Zusatz von Borsäure violett; die Lösung in Pyridin ist violettrot. — Gibt mit Formaldehyd die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3603).



**3-Brom-2-amino-1-anilino-anthrachinon**  $C_{20}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon (S. 195) und Anilin (B. & Co., D. R. P. 184391; C. 1907 II, 766). — Die Lösung in Pyridin ist rot, die in konz. Schwefelsäure grünlichblau, nach Zusatz von Borsäure blau. — Gibt mit Formaldehyd das Azinderivat  $C_6H_4(CO)_2C_6HBr \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_5$  (Syst. No. 3603).

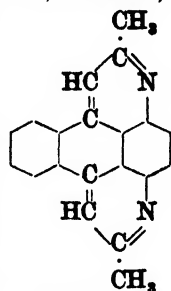
**3-Brom-2-amino-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 184391; C. 1907 II, 766). — Löst sich in konz. Schwefelsäure grünblau, nach Zusatz von Borsäure grünlichblau, in Pyridin rot. — Gibt mit Formaldehyd das Azinderivat  $C_6H_4(CO)_2C_6HBr \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 3603).

**3-Brom-2-amino-1- $\alpha$ -naphthylamino-anthrachinon**  $C_{24}H_{15}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Aus 1.3-Dibrom-2-amino-anthrachinon und  $\alpha$ -Naphthylamin (B. & Co., D. R. P. 184391; C. 1907 II, 766). — Die Lösung in Pyridin ist rot, die in konz. Schwefelsäure grünblau, nach Zusatz von Borsäure blau. — Gibt mit Formaldehyd das Azinderivat  $C_6H_4(CO)_2C_6HBr \langle \begin{smallmatrix} NH \\ N(CH_3) \end{smallmatrix} \rangle C_{10}H_7$  (Syst. No. 3606).

#### 1.4-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

**1.4-Diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$ . B. Bei der Reduktion des 4-Nitro-1-amino-anthrachinons (S. 187) in alkal. Lösung mit Schwefelnatrium (BAYER & Co., D. R. P. 135561; C. 1902 II, 1232; NOELTING, WORTMANN, B. 39, 643). Aus 4-Nitro-1-nitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) und Schwefelnatrium in wäßr. Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 156803; C. 1905 I, 313). Durch Oxydation von 1.4-Diamino-

10-oxy-anthron-(9) (S. 242) mit Luft in siedendem Nitrobenzol oder durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf ca. 200° (H. F., D. R. P. 205 149; C. 1909 I, 477). — Krystalle (aus Alkohol); F: 268° (N., W.). Etwas löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, leicht in Pyridin und Anilin (B. & Co., D. R. P. 135 561), sehr leicht löslich in Benzol und Nitrobenzol (N., W.). Die Lösung in verd. Salzsäure ist fast farblos; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie wird auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen violett (B. & Co., D. R. P. 135 561). — 1,4-Diamino-anthrachinon gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (H. F., D. R. P. 148 792; C. 1904 I, 557). Beim Bromieren von 1,4-Diamino-anthrachinon entsteht 2,3-Dibrom-1,4-diamino-anthrachinon (S. 203) (B. & Co., D. R. P. 158 287; C. 1905 I, 843). Beim Erhitzen mit Natriumnitrit und konz. Schwefelsäure entsteht Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) (B. & Co., D. R. P. 135 561). Beim Erhitzen von 1,4-Diamino-anthrachinon mit Kaliumphenolat unter Zusatz von Kaliumchlorat entsteht ein grüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 175 626; C. 1906 II, 1794). Beim Erhitzen mit Aceton und Natronlauge auf 125° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3492) (B. & Co., D. R. P. 185 548; C. 1907 II, 863). 1,4-Diamino-anthrachinon bildet mit p-Toluidin in Gegenwart von Zinnchlorür bei Wasserbadtemperatur 1,4-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (H. F., D. R. P. 172 464; C. 1906 II, 645). Erhitzt man 1,4-Diamino-anthrachinon mit dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), Zinnchlorür, Borsäure und entwässertem Natriumacetat in 50%iger Essigsäure auf ca. 100°, so entsteht 1-Amino-4-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923); benutzt man statt der Essigsäure Phenol oder Glycerin als Lösungsmittel, so bildet sich 1,4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) (B. & Co., D. R. P. 172 464).



**1-Amino-4-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 187) (BAYER & Co., D. R. P. 156 759; C. 1905 I, 310; vgl. GATTERMANN, A. 393 [1912], 160). — Beim Erhitzen mit Bernsteinäurechlorid in Nitrobenzol auf 100° entsteht N,N'-Bis-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 201) (B. & Co., D. R. P. 212 436; C. 1909 II, 769).

**1,4-Bis-methylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) durch Umsetzung mit Methylamin und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung (Höchstes Farbw., D. R. P. 209 321; C. 1909 I, 1625). — Durch Sulfurierung in Gegenwart von Borsäure entsteht ein wasserlöslicher blauer Wollfarbstoff.

**1-Amino-4-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 187) mit alkoh. Dimethylaminlösung im Autoklaven auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 136 777; C. 1902 II, 1372). — Nadelchen (aus saurer Lösung durch Ammoniak oder Soda). Die Lösung in Chloroform und in Eisessig ist violett, in Pyridin violettblau; die Lösung in konz. Salzsäure ist fast farblos, wird aber beim Verdünnen mit Wasser blutrot.

**1-Amino-4-anilino-anthrachinon**  $C_{20}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit Anilin und Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125 666; C. 1901 II, 1190). — Löst sich in Anilin mit blauer, in Pyridin mit violettblauer, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe.

**1-Methylamino-4-anilino-anthrachinon**  $C_{21}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) durch Kochen mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 159 129; C. 1905 II, 92). Durch Erhitzen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon (s. o.) mit Chlorbenzol in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 180–190° (B. & Co., D. R. P. 175 069; C. 1906 II, 1465). — Überführung in einen blauen Wollfarbstoff durch Sulfurierung: B. & Co., D. R. P. 163 646; C. 1905 II, 1761.

**1-Methylamino-4-[4-chlor-anilino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{17}O_2N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4Cl$ . B. Durch Erhitzen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon (s. o.) mit 1,4-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 203) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 175 069; C. 1906 II, 1465). — Die Lösung in Nitrobenzol ist blaugrün, die in konz. Schwefelsäure grünlichblau, nach Zusatz von Borsäure violettblau.

**1-Methylamino-4-[4-nitro-anilino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{17}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4NO_2$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon (s. o.) mit 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 200° (B. & Co., D. R. P. 175 069; C. 1906 II, 1465). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, auch bei Zusatz von Borsäure, die in Nitrobenzol grün.

**1,4-Dianilino-anthrachinon**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus gleichen Teilen Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431), Anilin und Eisessig unter Zusatz von wasserfreier Borsäure bei 120–125° (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] 76, 140). — Dunkle kupferglänzende Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 218°. Sehr wenig löslich in Alkohol; leichter löslich in Chloroform und in Eisessig mit reinblauer Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe und rotem Dichroismus; unlöslich in Alkali.

**1,4-Bis-[4-chlor-anilino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{16}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_4Cl)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 1,4-Diamino-anthrachinon mit 1,4-Dichlor-benzol (Bd. V, S. 203) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat auf 200–210° (BAYER & Co., D. R. P. 175069; *C.* 1908 II, 1465). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, auch bei Zusatz von Borsäure, die in Nitrobenzol blaugrün gefärbt.

**1,4-Bis-[4-nitro-anilino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{16}O_2N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)_2$ . *B.* Aus 1,4-Diamino-anthrachinon und 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) in Gegenwart von Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 175069; *C.* 1908 II, 1465). — Die Lösung in Nitrobenzol ist gelblichgrün, die in konz. Schwefelsäure blaugrün, auch nach Zusatz von Borsäure.

**1-Methylamino-4-o-toluidino-anthrachinon**  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) und o-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 159129; *C.* 1905 II, 92). — Gibt bei der Sulfurierung einen grünblauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* 1905 II, 1761).

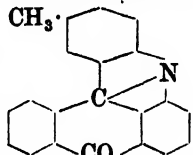
**1,4-Di-o-toluidino-anthrachinon**  $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch 3-stdg. Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit überschüssigem o-Toluidin in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreier Borsäure unter Luftzutritt (GRANDMOUGIN, *C.* 1908 I, 2178). — Dunkelblaue Nadelchen (aus Eisessig). *F.*: 223°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit grünblauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dichroitisch (grüngrau und rot).

**1,4-Di-m-toluidino-anthrachinon**  $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit überschüssigem m-Toluidin in Eisessig bei Gegenwart von wasserfreier Borsäure unter Luftzutritt (G., *C.* 1908 I, 2179). — Dunkelblaue Nadelchen (aus Eisessig). *F.*: 183°.

**1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxo-anthrachinon (S. 268) mit p-Toluidin und Borsäure auf 150–160° (BAYER & Co., D. R. P. 125666; *C.* 1901 II, 1190). Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 187) mit p-Toluidin auf 190° (B. & Co., D. R. P. 125578; *C.* 1901 II, 1188), glatter durch Erhitzen von 4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon mit p-Toluidin und Verseifen des entstandenen 1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinons durch Erwärmen mit Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 148767; *C.* 1904 I, 556). — Dunkelblaue Krystalle. Leicht löslich in Chloroform, Pyridin und Anilin mit rein blauer Farbe, schwerer löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig violett (B. & Co., D. R. P. 125666). — Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat findet Methylierung und Sulfurierung statt, wobei ein grünstichigblauer Wollfarbstoff entsteht (Höchstes Farbw., D. R. P. 174131; *C.* 1906 II, 987).

**1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* 1905 II, 92) oder aus 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 187) (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* 1905 II, 1762) durch Erhitzen mit p-Toluidin. Durch Erhitzen von 10 Tln. 4-Dimethylamino-1-oxo-anthrachinon (S. 269) mit 100 Tln. p-Toluidin und 5 Tln. Borsäure auf 180–200° (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* 1903 I, 680). Neben einer geringen Menge 1,4-Di-p-toluidino-anthrachinon (s. u.) beim Erhitzen von 10 Tln. 4-Chlor-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 183) mit 100 Tln. p-Toluidin auf 180° (B. & Co., D. R. P. 139581). — Dunkelblaue, kupferglänzende Krystalle (aus Methylalkohol). Leicht löslich in Chloroform und in Pyridin mit grünlichblauer Farbe, etwas schwerer löslich in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 159129). Leicht löslich mit blauroter Farbe in einem Gemisch von 1 Vol. Alkohol + 1 Vol. rauchender Salzsäure, schwer mit violetter Farbe in konz. Salzsäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit grünlich schieferblauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 139581). Die Sulfurierung liefert einen grünblauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* 1905 II, 1761).

**1,4-Di-p-toluidino-anthrachinon, Chinizarin grün**  $C_{24}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 1,4-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) mit p-Toluidin auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 125698; *C.* 1901 II, 1190). Durch Erhitzen von 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 126803; *C.* 1902 I, 86).

Durch Erhitzen von 4-Brom-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit p-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat auf 180—190° (B. & Co., D. R. P. 205881; C. 1909 I, 881). Durch Erhitzen von 4-Nitro-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit p-Toluidin auf 160—180° (B. & Co., D. R. P. 205881). Durch Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure bei Luftzutritt (B. & Co., D. R. P. 91149; *Frdl.* 4, 315; FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 II, 339; GRANDMOUGIN, C. 1908 I, 2179) oder bei Zusatz von Chinizarin (B. & Co., D. R. P. 91150; *Frdl.* 4, 316). Beim Erhitzen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit p-Toluidin auf 130—140° in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* 4, 308). Durch Erhitzen von Chinizarindimethyläther oder -diäthyläther (Bd. VIII, S. 452) mit p-Toluidin zum Sieden (B. & Co., D. R. P. 205881; C. 1909 I, 881). Durch Erhitzen von 1-Methoxy-4-phenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 452) mit p-Toluidin auf 180—190° (B. & Co., D. R. P. 205881). Entsteht in geringer Menge neben viel 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199), beim Erhitzen von 10 Tln. 4-Chlor-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 183) mit 100 Tln. p-Toluidin auf 180° (B. & Co., D. R. P. 139581; *Frdl.* 7, 208). Aus 1,4-Diamino-anthrachinon und p-Toluidin in Gegenwart von Zinnchlorür bei Wasserbadtemperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 172464; C. 1906 II, 645). — Dunkelvioletten Nadeln (aus Eisessig). F: 218° (F., SCH., C. 1904 II, 339; GR.). Leicht löslich in Chloroform und Benzol (F., SCH., C. 1904 II, 339). Löst sich in Anilin mit grüner, in konz. Schwefelsäure mit violettblauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 86150; GR.). — Liefert mit 70%iger Schwefelsäure bei 140—150° die Verbindung  $CH_3 \cdot$    $NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 126444; C. 1902 I, 79). Wird bei 70—80° von Schwefelsäuremonohydrat in 1-p-Toluidino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923), von schwach rauchender Schwefelsäure in 1,4-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Alizarincyaningrün, Syst. No. 1923) verwandelt (FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 I, 101; II, 339; vgl. B. & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* 4, 326; R. MEYER, B. 53 [1920], 1269).

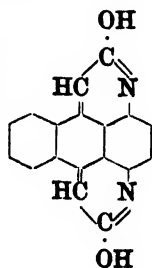
**1-Amino-4-[asymm.-m-xylyldino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2)$ . B. Durch Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon mit asymm. m-Xylydin und Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190). — Löst sich in Anilin mit violetter, in Pyridin mit rotvioletter, in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe.

**1,4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon**  $C_{42}H_{30}O_6N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3[NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4]_2$ . B. Aus 1,4-Diamino-anthrachinon (S. 197) oder dessen Leukoverbindung und 1-Brom-anthrachinon (Bd. VII, S. 789) in Nitrobenzollösung in Gegenwart von Kupferacetat (Höchster Farbw., D. R. P. 208969; C. 1909 I, 1624). — Schieferschwarzes kristallinisches Pulver. In verd. Säuren und Alkalien unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgrün und wird beim Erhitzen lehmfarben. — Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht ein brauner Küpenfarbstoff.

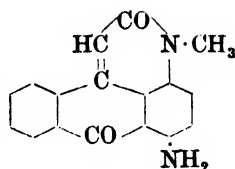
**1-p-Toluidino-4-acetamino-anthrachinon**  $C_{23}H_{19}O_3N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Nitro-1-acetamino-anthrachinon (S. 187) durch Erhitzen mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 148767; C. 1904 I, 556). — Dunkelvioletten Nadeln (aus Pyridin). F: 193°. Die Lösung in Pyridin, Aceton und Chloroform ist violett. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäure entsteht 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199).

**1,4-Bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 1,4-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (NOELTING, WORTMANN, B. 39, 643). — Rotgelbe Nadeln. F: 271° (N., W.). — Beim Erhitzen mit fein gepulvertem Ätzkali in Nitrobenzol auf 140° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3543) (BAYER & Co., D. R. P. 203752; C. 1908 II, 1658; I. G. Farbenind., Privatmitteilung).

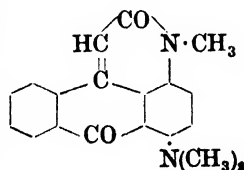
**1,4-Bis-chloracetamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl)_2$ . B. Aus 1,4-Diamino-anthrachinon und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Gelbbraune Prismen. Die Lösung in Pyridin ist orangegegelb, die in konz. Schwefelsäure gelblich. — Beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(1)-mercaptans (Bd. VIII, S. 341) entsteht das 1,4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino-anthrachinon (S. 201).



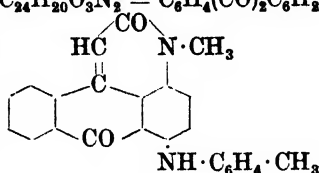
**1-Amino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{17}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . Rostrotres Krystallmehl. Die Lösung in Pyridin ist orange, die in konz. Schwefelsäure ist schwach gefärbt und wird auf Zusatz von Borsäure violettrot mit roter Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 194253; *C.* 1908 I, 1013). — Beim Kochen mit Natronlauge entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 194253; vgl. D. R. P. 192201; *C.* 1908 I, 571).



**1-Dimethylamino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{19}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3[N(CH_3)_2] \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Acetylieren von — nicht näher beschriebenem — 1-Methylamino-4-dimethylamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* 1908 I, 571). — Rote Blättchen. Löst sich in Pyridin mit roter, in konzentrierter Schwefelsäure mit gelblicher Farbe. — Beim Kochen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427).



**1-p-Toluidino-4-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{24}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) mit Essigsäureanhydrid (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* 1908 I, 571). — Granatrote Krystalle. Löst sich in Pyridin mit roter, in konz. Schwefelsäure mit schmutziggroener Farbe. — Beim Kochen mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427).



**1-Amino-4-benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1,4-Diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist violettrot; konz. Schwefelsäure löst schmutzigrot.

**1-Methylamino-4-benzamino-anthrachinon**  $C_{23}H_{18}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-4-methylamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *C.* 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist blauviolett; konz. Schwefelsäure löst schmutzigrot.

**1,4-Bis-benzamino-anthrachinon**  $C_{25}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1,4-Diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (B. & Co., D. R. P. 225232; *C.* 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist orange; konz. Schwefelsäure löst blutrot.

**N,N'-Bis-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{34}H_{22}O_6N_4 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-4-[methylamino]-anthrachinon (S. 198) in Nitrobenzol auf Bernsteinsäurechlorid (Bd. II, S. 613) auf 100° (B. & Co., D. R. P. 212436; *C.* 1909 II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gefärbt.

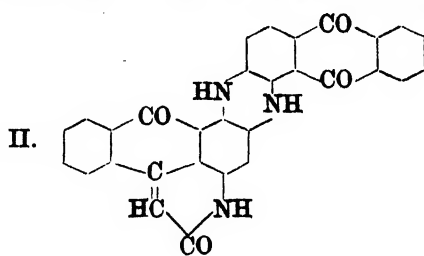
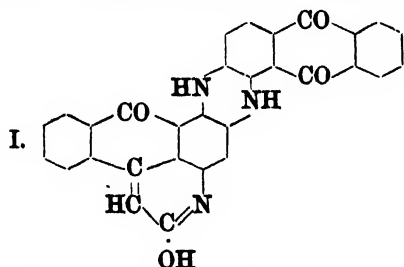
**1,4-Bis-[{anthrachinonyl-(1)-mercapto}-acetamino]-anthrachinon, 1,4-Bis-[S-[anthrachinonyl-(1)-thioglykolyamino]-anthrachinon**  $C_{46}H_{30}O_8N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3[NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3]_2$ . B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des Anthrachinonyl-(1)-mercaptans (Bd. VIII, S. 341) mit 1,4-Bis-chloracetamino-anthrachinon (S. 200) in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 213960; *C.* 1909 II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotbraun.

**1,4-Bis-[4-diäthylamino-anilino]-anthrachinon**  $C_{34}H_{30}O_2N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3[NH \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ . B. Man setzt Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 75) in heißem Eisessig in Gegenwart von wasserfreier Borsäure im Kohlendioxidstrom um und kristallisiert das Reaktionsprodukt aus siedendem Eisessig und Alkohol an der Luft (GRANDMOUGIN, *C.* 1908 I, 2179). — Fast schwarze Nadeln (aus siedendem Eisessig + Alkohol). F: 234—235°. Fast unlöslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit blauer Farbe.

**[4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-[1-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $C_{28}H_{17}O_4N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2)]_2NH$ . B. Bei der Reduktion von [4-Nitro-anthrachinonyl-(1)]-[1-nitro-



anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 196) mit verd. Schwefelnatriumlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 186465, 198025; C. 1907 II, 866; 1908 I, 1814). — Beim Erhitzen mit Essig-



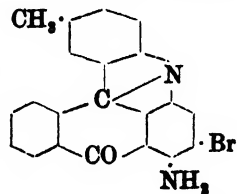
säureanhydrid oder Eisessig in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure entsteht die Verbindung der Formel I bezw. II (Syst. No. 3893) (B. A. S. F., D. R. P. 198025).

**2,3-Dichlor-1,4-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_6H_4(CO)_2C_2Cl_2(NH_2)_2$ . B. Durch Chlorierung von 1,4-Diamino-anthrachinon mit Sulfurylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 268592; C. 1914 I, 313). — Metallglänzende Prismen. Löslich in Pyridin mit violettblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure bei Zusatz von Borsäure mit violetter Farbe (B. & Co.). — Gibt beim Erhitzen mit Kupferstaub in Gegenwart von Natriumacetat und Naphthalin das Dichlordiaminoindanthren  $C_6H_4(CO)_2C_2Cl(NH_2) \begin{smallmatrix} <NH> \\ <NH> \end{smallmatrix} C_2Cl(NH_2)(CO)_2C_6H_4$  (Syst. No. 3774) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 193121; C. 1908 I, 573).

**2-Brom-1,4-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_2HBr(NH_2)_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Brom-4-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) (BAYER & Co., D. R. P. 268592; C. 1914 I, 313). — Dunkelviolettes Krystallpulver. Löslich in Pyridin mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure bei Zusatz von Borsäure beim Erwärmen mit violetter Farbe (B. & Co., D. R. P. 268592). Beim Erhitzen mit Kupferchlorid und Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht das Diaminoindanthren  $C_6H_4(CO)_2C_2H(NH_2) \begin{smallmatrix} <NH> \\ <NH> \end{smallmatrix} C_2H(NH_2)(CO)_2C_6H_4$  (Syst. No. 3774) (B. & Co., D. R. P. 158287; C. 1905 I, 843).

**2-Brom-1-amino-4-anilino-anthrachinon**  $C_{20}H_{12}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_2HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 126392; C. 1901 II, 1374; vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 II, 339). — Die Lösungen in Anilin, Pyridin und Chloroform sind rötlichblau, die in konz. Schwefelsäure ist blau (B. & Co.).

**2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_2HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 126392; C. 1901 II, 1374; FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 II, 339). — Dunkelviolette, metallglänzende Blätter (aus Eisessig). F: 226° (B. & Co., D. R. P. 126392), 212° (F., SCH.). — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 100° 2-Brom-1-amino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Alizarinreinblau, Syst. No. 1923) (B. & Co., D. R. P. 126392; F., SCH.). Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure auf 150–160° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3427) (B. & Co., D. R. P. 126444; C. 1903 I, 79). Beim Erhitzen mit Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht das Di-p-toluidino-indanthren  $C_6H_4(CO)_2C_2H(NH \cdot C_6H_4) \begin{smallmatrix} <NH> \\ <NH> \end{smallmatrix} C_2H(NH \cdot C_6H_4)(CO)_2C_6H_4$  (Syst. No. 3774) (B. & Co., D. R. P. 158287; C. 1905 I, 843).



**2-Brom-4-anilino-1-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{27}H_{18}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_2HBr(NH \cdot C_6H_4) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon durch Erhitzen mit Anilin (B. & Co., D. R. P. 126392; C. 1901 II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Die Lösung in Anilin ist blaugrün, die Lösungen in Pyridin, Chloroform sowie die in konz. Schwefelsäure sind grünlichblau (B. & Co., D. R. P. 126392).

**2-Brom-1-anilino-4-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{27}H_{18}O_2N_2Br = C_6H_4(CO)_2C_2HBr(NH \cdot C_6H_4) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man stellt durch Bromieren von 1-Anilino-anthrachinon 2,4-Di-

brom-1-anilino-anthrachinon dar (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 115048; *C.* 1900 II, 1093) und erhitzt dieses mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 126392; *C.* 1901 II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Die Lösung in Anilin ist grün, die in Pyridin und die in Chloroform blaugrün, die in konz. Schwefelsäure blau (B. & Co., D. R. P. 126392).

**2-Brom-1.4-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{22}H_{21}O_2N_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Man stellt durch Einw. von Brom auf 1-p-Toluidino-anthrachinon in Eisessig 2.4-Dibrom-1-p-toluidino-anthrachinon dar (BAYER & Co., D. R. P. 115048; *C.* 1900 II, 1093) und erhitzt es mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 126392; *C.* 1901 II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Blaue Nadeln (aus heißem Eisessig). *F.*: 210°; löslich in Anilin mit blaugrüner, in Pyridin und in Chloroform mit grünlichblauer, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 126392). Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung tritt unter Violettwerden Sulfurierung ein, wobei ein grüner Farbstoff entsteht (B. & Co., D. R. P. 126392).

**2-Brom-1-amino-4-[asymm.-m-xylidino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{17}O_2N_3Br = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) mit asymm. m-Xylidin (BAYER & Co., D. R. P. 126392; *C.* 1901 II, 1374; I. G. Farbenind., Privatmitteilung). — Die Lösungen in Anilin, Pyridin und Chloroform sind blau, die in konz. Schwefelsäure ist grünblau (B. & Co., D. R. P. 126392).

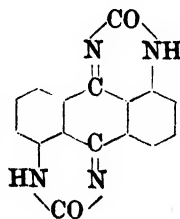
**2.3-Dibrom-1.4-diamino-anthrachinon**  $C_{16}H_8O_2N_4Br_2 = C_6H_4(CO)_2C_6Br_2(NH_2)_2$ . *B.* Aus 1.4-Diamino-anthrachinon durch Bromieren (BAYER & Co., D. R. P. 158287; *C.* 1905 I, 843). — Beim Erhitzen mit Kupferchlorid und wasserfreiem Natriumacetat in Nitrobenzol entsteht Dibromdiaminoindanthren  $C_6H_4(CO)_2C_6Br(NH_2) < \begin{smallmatrix} NH \\ NH \end{smallmatrix} > C_6Br(NH_2)(CO)_2C_6H_4$  (Syst. No. 3774).

**2-Nitro-1-methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{22}H_{17}O_4N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NO_2)(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man erhitzt 10 Tle. 2.4-Dinitro-1-[methylamino-anthrachinon mit 100 Tln. p-Toluidin, bis die Schmelze rein grüne Farbe angenommen hat (BAYER & Co., D. R. P. 165139; *C.* 1905 II, 1762). — Dunkelgrüne Nadeln. Löslich in organischen Lösungsmitteln mit rein grüner, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

#### 1.5-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

**1.5-Diamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) durch elektrolytische Reduktion in saurer Lösung (MÖLLER, *Z. El. Ch.* 7, 798; 10, 227). Aus 1.5-Dinitro-anthrachinon durch Reduktion mit Zinnoxydalkalilösung (ROEMER, *B.* 16, 366), mit Natriumsulfidlösung (NOELTING, WORTMANN, *B.* 39, 638) oder mit Phenylhydrazin (SCHMIDT, GATTERMANN, *B.* 29, 2941). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) mit wäßr. Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; *C.* 1907 I, 1652). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 351) mit wäßr. Ammoniak unter Druck auf 180° (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* 1906 I, 516). — Tiefrote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 319° (N., W.). Sublimiert in metallglänzenden, tiefroten Nadeln (ROE.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol (ROE.). Fast farblos löslich in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure und daraus durch Wasser fällbar (ROE.). Löst sich in der Wärme in oxalsäurehaltigem Wasser; scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert ab (N., W.). — Oxydiert man 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure (60° B $\acute{e}$ ) mit Braunstein bei 30–40°, so erhält man 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon (S. 289) und 4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon (S. 297) (B. & Co., D. R. P. 106034; *C.* 1900 I, 739). Durch Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von kristallisierter Borsäure auf 260° bis 270° und Kochen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge erhält man 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Anthracenblau WR; Bd. VIII, S. 569) (B. & Co., D. R. P. 83055; *Frdl.* 4, 297). 1.5-Diamino-anthrachinon liefert beim Erwärmen mit Sulfurylchlorid in benzolischer Suspension auf dem Wasserbade 2.4.6.8-Tetrachlor-1.5-diamino-anthrachinon (Bad. Anilinu. Sodaf., D. R. P. 158951; *C.* 1905 I, 842). Über die Einw. von Chlor auf 1.5-Diamino-anthrachinon vgl. B. & Co., D. R. P. 104901; *C.* 1899 II, 1038; B. A. S. F., D. R. P. 120898, 125094, 137074; *C.* 1901 I, 1255; II, 1137; 1903 I, 111. Über die Einw. von Aminen auf die hierbei erhaltenen chlorhaltigen Produkte vgl. B. A. S. F., D. R. P. 120898; *C.* 1901 I, 1255. Läßt man 30 g 1.5-Diamino-anthrachinon in einem geschlossenen Raum neben 27 ccm Brom stehen, so bildet sich ein braunes Produkt, das beim Digerieren mit Natriumdisulfidlösung 2.8-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon, bei Behandlung mit Wasser aber 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon liefert (SCHOLL, BERBLINGER, *B.* 37, 4182; vgl. B. & Co., D. R. P. 104901; *C.* 1899 II, 1038). Durch Behandlung von 50 g 1.5-Diamino-anthrachinon, suspendiert

in Eisessig, mit 35 ccm Brom bei gewöhnlicher Temperatur und Digerieren des hierbei erhaltenen Produktes mit Disulfitlauge erhält man 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon (SCHO., BE.; B. A. S. F., D. R. P. 128573; C. 1902 I, 550). Bei Zusatz von 30 Tln. Brom zu 10 Tln. 1.5-Diamino-anthrachinon, gelöst in siedendem Eisessig, entsteht 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (SCHO., BE.; B. A. S. F., D. R. P. 137783; C. 1903 I, 112). 1.5-Diamino-anthrachinon liefert beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure auf  $115^\circ$  1.5-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure (B. A. S. F., D. R. P. 108873, 128196; C. 1900 I, 1214; 1902 I, 507). Diese 1.5-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure wird beim Behandeln mit Brom in wäßr. Lösung in 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon übergeführt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114840; C. 1900 II, 1092; vgl. SCHO., BE., B. 37, 4183); wird die 1.5-Diamino-anthrachinon-disulfonsäure in dem Sulfurierungsgemisch — also beim Ausschluß von Wasser — unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Brom behandelt, so tritt Bromierung ein, indem die Sulfogruppen ganz oder teilweise erhalten bleiben (B. A. S. F., D. R. P. 128196; C. 1902 I, 507). Über Sulfurierung der Halogenierungsprodukte des 1.5-Diamino-anthrachinons vgl. B. A. S. F., D. R. P. 110768, 110769; C. 1900 II, 509, 510. 1.5-Diamino-anthrachinon gibt, in Schwefelsäure mit Natriumnitrit behandelt, Anthrachinon-bis-diazoniumsulfat (Syst. No. 2200) (KAÖER, SCHOLL, B. 37, 4186). Kuppelung von diazotiertem 1.5-Diamino-anthrachinon mit Naphtholsulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 152861; C. 1904 II, 272. Durch Behandlung von 1.5-Diamino-anthrachinon in verd. Schwefelsäure mit Kaliumnitrit und Kochen der erhaltenen Diazoniumsalzlösung entsteht 1.5-Dioxy-anthrachinon (Anthrurufin; Bd. VIII, S. 453) (ROEMER, B. 16, 369). 1.5-Diamino-anthrachinon liefert bei der Einw. beschränkter Salpetersäuremengen ein Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon und 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 211) (B. A. S. F., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69). Gibt beim Eintragen in überschüssige farblose Salpetersäure (D: 1,52) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4446) oder beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in überschüssige rauchende Salpetersäure (B. A. S. F., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69) 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221). Überführung des 1.5-Diamino-anthrachinons in einen chromgebeizte Wolle bläulichviolett färbenden Farbstoff durch Behandlung des Sulfurierungsgemisches mit Salpeterschwefelsäure: B. A. S. F., D. R. P. 108873; C. 1900 I, 1214. Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd auf  $200^\circ$  entsteht ein grauer Küpenfarbstoff (Indanthrengrau; vgl. Schultz, Tab. No. 848) (B. A. S. F., D. R. P. 157685; C. 1905 I, 483). — Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Kaliumphenolat, zweckmäßig in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat entsteht ein blaugrüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 175626; C. 1906 II, 1794) 1.5-Diamino-anthrachinon gibt mit 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in alkoh. Lösung eine Verbindung (metallglänzende Krystalle, löslich in Alkohol mit roter, in Anilin mit gelbroter Farbe, in Nitrobenzol mit rotgelber Farbe; unlöslich in Ammoniak und Natronlauge; unlöslich in Salzsäure, löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe) (B. A. S. F., D. R. P. 123745; C. 1901 II, 670), die beim Erhitzen mit Ätzkali auf  $170^\circ$  einen braunen Küpenfarbstoff (Indanthrenmarron; vgl. Schultz, Tab. No. 845) liefert (B. A. S. F., D. R. P. 160814; C. 1905 II, 283). Läßt man auf 1.5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure ( $66^\circ$  B $\phi$ ) Formaldehydlösung einwirken, so erhält man 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156056; C. 1904 II, 1631). Bei gelindem Erwärmen von 1.5-Diamino-anthrachinon in wäßr. Suspension mit Formaldehyd und Natriumdisulfit in Gegenwart von Salzsäure entsteht die Verbindung  $(HO_3S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2(SO_3H)$  (S. 206) (B. & Co., D. R. P. 112115; C. 1900 II, 651). Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Gegenwart von Kupferchlorür und entwässertem Natriumacetat in Naphthalin oder Nitrobenzol erhält man 1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2-amino)-anthrachinon (Indanthrenbordeaux B; vgl. Schultz, Tab. No. 828) (B. & Co., D. R. P. 184905; C. 1907 II, 767). Beim Erhitzen mit 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 792) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorid und Natriumacetat entsteht 1.5-Bis-[4-nitro-anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206). Beim Erhitzen mit 6-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda in Nitrobenzol erhält man 1.5-Bis-[5-oxy-anthrachinonyl-(2-amino)-anthrachinon (S. 273) (B. A. S. F., D. R. P. 216280; C. 1909 II, 2106). 1.5-Diamino-anthrachinon kondensiert sich mit Bernsteinäure oder Succinylchlorid in Nitrobenzol unter Bildung von gelben bis orangefarbenen Küpenfarbstoffen (B. & Co., D. R. P. 210019, 212436; C. 1909 II, 83, 769). Beim Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Urethan in Nitrobenzol in Gegenwart von Zinkchlorid erhält man die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4147) (Höchstler Farbw., D. R. P. 205035; C. 1909 I, 327). Beim Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 184) in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda entsteht 1.5-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2-amino)-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 216280).



*Funktionelle Derivate des 1,5-Diamino-anthrachinons.*

**1-Amino-5-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) mit Methylamin (R. E. SCHMIDT, *B.* 37, 72). — Liefert beim Erhitzen mit Succinylchlorid in Nitrobenzol auf  $100^\circ$  N.N'-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 208) (BAYER & Co., D. R. P. 212436; *C.* 1909 II, 769).

**1,5-Bis-methylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1,5-Dichlor-, 1,5-Dibrom- oder 1,5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 787, 789, 793) und überschüssigem Methylamin, gelöst in Pyridin, bei energischer Einw. (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* 1903 II, 750). Aus 1,5-Diphenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 454) und analogen Arylthern durch Erhitzen mit Methylamin, gelöst in Pyridin, auf  $150-160^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 158531, 165728; *C.* 1905 I, 1517; 1906 I, 516). Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 336) mit wäbr. Methylaminlösung im geschlossenen Rohr auf  $150-170^\circ$  (R. E. SCHMIDT, *B.* 37, 72). Aus Anthrachinon-disulfonsäure-(1,5) (Bd. XI, S. 340) oder deren Salzen durch Erhitzen mit wäbr. Methylaminlösung unter Druck auf  $190^\circ$  (R. E. SCH., *B.* 37, 70; B. & Co., D. R. P. 181722; *C.* 1907 I, 1652). Beim Erhitzen von 1-Phenoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 351) mit Methylamin in Pyridin im Autoklaven auf  $130-150^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 158531, 165728). Beim Erhitzen von 5-[Methylamino]-anthrachinon-sulfonsäure-(1) mit Methylamin auf  $150-160^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 164293; *C.* 1905 II, 1700). Durch Einw. von Formaldehydlösung auf 1,5-Diamino-anthrachinon in Schwefelsäure ( $66^\circ$  B $\phi$ ) (B. & Co., D. R. P. 156056; *C.* 1904 II, 1631). — Goldglänzende Nadeln. Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist bläulich rot; die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; sie gibt beim Verdünnen einen roten Niederschlag (B. & Co., D. R. P. 144634). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 866, 871. Liefert beim Erhitzen mit der doppelten bis fünffachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid 1,5-Bis-[acetylmethylamino]-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 192201; *C.* 1908 I, 571).

**1,5-Bis-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 1,5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit überschüssiger alkoh. Dimethylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* 1902 II, 1372). Durch Erhitzen des aus Thio-p-kresol (Bd. VI, S. 416) und 1,5-Dinitro-anthrachinon erhaltenen, nicht näher beschriebenen 5-Nitro-1-p-tolythio-anthrachinons mit Dimethylamin in Pyridin auf  $130-140^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 165728; *C.* 1906 I, 516). — Braune Tafeln mit grünen Oberflächen. Die Lösung in Chloroform ist orangerot, in Eisessig violett, in verd. Salzsäure und konz. Schwefelsäure farblos (B. & Co., D. R. P. 136777). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 866, 871.

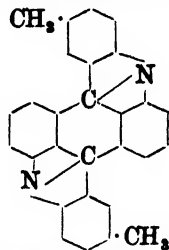
**1-Dimethylamino-5-anilino-anthrachinon**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-anilino-anthrachinon (S. 188) mit alkoh. Dimethylaminlösung (BAYER & Co., D. R. P. 136778; *C.* 1902 II, 1375). — Die Lösung in Chloroform ist bläulich rot, in Eisessig rotviolett. Die Lösung in konz. Salzsäure ist wenig intensiv violett; sie wird beim Verdünnen mit Wasser intensiv violett. Die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist schieferblau.

**1,5-Dianilino-anthrachinon**  $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 1,5-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) beim Erhitzen mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 131538; *C.* 1902 I, 1342). Beim Kochen von 1,5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit überschüssigem Anilin, bis die anfangs stürmische Reaktion beendet ist (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 106227; *C.* 1900 I, 739; vgl. ROEMER, *B.* 16, 365; KAUFLE, *C.* 1903 I, 721). — Cantharidenglänzende Nadeln. F:  $238-240^\circ$  (B. A. S. F., D. R. P. 106227). — Einw. von Halogenen auf 1,5-Dianilino-anthrachinon: B. A. S. F., D. R. P. 106227. Einw. von aromatischen Aminen auf die Halogenierungsprodukte des 1,5-Dianilino-anthrachinons: B. A. S. F., D. R. P. 109261; *C.* 1900 I, 1216. Überführung von 1,5-Dianilino-anthrachinon in violettrot bis rot färbende Farbstoffe durch Sulfurierung: B. A. S. F., D. R. P. 108274; *C.* 1900 I, 1080. Einw. von Halogen auf diese Farbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 113292; *C.* 1900 II, 654. Sulfurierung von Halogenierungsprodukten des 1,5-Dianilino-anthrachinons: B. A. S. F., D. R. P. 113934; *C.* 1900 II, 796. Einw. von Salpetersäure oder Salpeterschwefelsäure auf 1,5-Dianilino-anthrachinon: B. A. S. F., D. R. P. 111866; *C.* 1900 II, 649; vgl. D. R. P. 146848; *C.* 1904 I, 69.

**1-Methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Brom-1-dimethylamino-anthrachinon oder 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon mit p-Toluidin auf  $180^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 139581; *C.* 1903 I, 679). — Nadeln (aus Pyridin und Methylalkohol). F:  $199^\circ$ . Löst sich bläurot in Chloroform. Unlöslich in konz. Salzsäure; die schwach gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen mit Borsäure violett.

**1 - Dimethylamino - 5 - p - toluidino - anthrachinon**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 5-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon mit alkoh. Dimethylaminlösung unter Rückfluß (*B. & Co.*, D. R. P. 136778; *C.* 1902 II, 1375). — Nadeln. Die Lösung in Chloroform ist bläulich rot, die Lösung in Eisessig violett. In konz. Salzsäure mit schwach violetter Farbe löslich; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein blauvioletter kristallinischer Niederschlag. Die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist graublau.

**1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{22}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon (*Bd. VII*, S. 787) beim Erhitzen mit p-Toluidin (*BAYER & Co.*, D. R. P. 131538; *C.* 1902 I, 1342). Beim Kochen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (*Bd. VII*, S. 793) mit überschüssigem p-Toluidin (*B. & Co.*, D. R. P. 106227; *C.* 1900 I, 739; vgl. KAUFLEDER, *C.* 1903 I, 721). Aus 1.5-Diphenoxy-anthrachinon (*Bd. VIII*, S. 454) durch Erhitzen mit p-Toluidin (*B. & Co.*, D. R. P. 165728; *C.* 1906 I, 516). Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (*Bd. XI*, S. 340) mit p-Toluidin auf etwa 170° (*B. & Co.*, D. R. P. 181722; *C.* 1907 I, 1652). — Kristalle (aus Pyridin). Fast unlöslich in Aceton; die Lösung in kalter konz. Schwefelsäure ist gelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure blaugrün; eine 10%ige Lösung von Borsäure in Schwefelsäuremonohydrat löst auf dem Wasserbade schwach violettblau (*B. & Co.*, D. R. P. 126542; *C.* 1901 II, 1373). Einw. von Halogenen auf 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon: *Bad. Anilin- u. Sodaf.*, D. R. P. 106227. Einw. von aromatischen Aminen auf die Halogenierungsprodukte des 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinons: *B. A. S. F.*, D. R. P. 109261; *C.* 1900 I, 1216. 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon liefert beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° B<sub>é</sub>) auf ca. 80–100° 1.5-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (*Syst. No.* 1923) (*B. A. S. F.*, D. R. P. 108274; vgl. R. MEYER, *B.* 53 [1920], 1266, 1269). Sulfurierung von Halogenierungsprodukten des 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinons: *B. A. S. F.*, D. R. P. 113934; *C.* 1900 II, 796. 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon läßt sich durch Erwärmen mit Salpetersäure von 42° B<sub>é</sub> in Eisessig auf 80° in ein Dinitroderivat überführen, welches bei der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure in einen grünen Wollfarbstoff übergeht (*B. & Co.*, D. R. P. 142512; *C.* 1903 II, 84). Einw. von Salpetersäure von 40° B<sub>é</sub> bei 10°: *B. A. S. F.*, D. R. P. 111866; *C.* 1900 II, 649; vgl. D. R. P. 146848; *C.* 1904 I, 69. 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon läßt sich durch wasserentziehende Mittel (z. B. geschmolzene Phosphorsäure bei 200°) in die Verbindung der nebenstehenden Formel (*Syst. No.* 3498) überführen (*B. & Co.*, D. R. P. 126444; *C.* 1902 I, 79).



**1-Methylamino-5-benzylamino-anthrachinon**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim gelinden Sieden von 5-Nitro-1-methylamino-anthrachinon mit Benzylamin, gelöst in Pyridin (*BAYER & Co.*, D. R. P. 144634; *C.* 1903 II, 750). — Rotbraune Kristalle. Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist bläulich rot; die Lösung in rauchender Salzsäure ist farblos; beim Verdünnen mit Wasser entsteht ein roter Niederschlag.

**Verbindung aus 1.5-Diamino-anthrachinon, Formaldehyd und schwefliger Säure**  $C_{16}H_{14}O_8N_2S_2 = (HO_2S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2(SO_2H)$ . *B.* Beim Erwärmen von 1.5-Diamino-anthrachinon in Wasser mit Formaldehydlösung und Natriumdisulfidlösung in Gegenwart von Salzsäure auf ca. 50–60° (*BAYER & Co.*, D. R. P. 112115; *C.* 1900 II, 651). — Färbt Wolle in saurem Bade rot (*B. & Co.*). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau (*B. & Co.*). Durch Einw. von Chlor oder Brom bzw. halogenentwickelnden Substanzen entstehen Halogenderivate, welche Wolle in saurem Bade orangerot färben (*Bad. Anilin- u. Sodaf.*, D. R. P. 120265; *C.* 1901 I, 1129). Diese Halogenderivate geben mit aromatischen Aminen, insbesondere p-Toluidin und Anilin, Kondensationsprodukte, deren Sulfonsäuren ungebeizte und chromgebeizte Wolle in blauen bis blaugrünen Tönen anfärben (*B. A. S. F.*, D. R. P. 120266; *Frdl.* 6, 397; *C.* 1901 I, 1129). —  $Na_2C_{16}H_{12}O_8N_2S_2 + 2H_2O$ . Braunrotes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit roter Farbe (*B. & Co.*).

**N,N' - [Anthrachinonylen - (1.5)] - bis - {Bz1 - amino - [1.9 - benzanthron - (10)]}**  $C_{42}H_{26}O_4N_4 = O \cdot C_{17}H_9 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{17}H_9 \cdot O$ . *B.* Aus 1.5-Dichlor-anthrachinon (*Bd. VII*, S. 787) und Bz1-Amino-[1.9-benzanthron-(10)] (*S.* 123) (*BAYER & Co.*, D. R. P. 200014; *C.* 1906 II, 364). — Sehr wenig löslich in heißem Pyridin mit schwach brauner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett, in heißer konz., mit Borsäure versetzter Schwefelsäure blaurot.

**1.5 - Bis - [4 - nitro - anthrachinonyl - (1) - amino] - anthrachinon**  $C_{42}H_{20}O_{10}N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)(CO)_2C_6H_4$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 5,5 kg 1.5-Diamino-anthrachinon in 100 kg Nitrobenzol mit 14,7 kg 4-Chlor-1-nitro-anthrachinon (*Bd. VII*, S. 792) in Gegenwart von 5 kg Natriumacetat und 1 kg Kupferchlorid

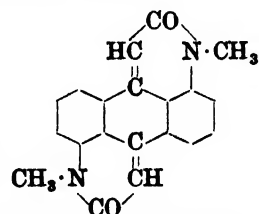
am Rückflußkühler (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* 1905 II, 1206). — Violettbraune Nadeln. Löst sich in warmem Nitrobenzol mit rotgelber, in konz. Schwefelsäure mit gelber, bei Gegenwart von Borsäure mit grauer Farbe.

**1.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon**  $C_{42}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 11,5 kg 1.5-Dichlor-anthrachinon (*Bd.* VII, S. 787) in 150 kg Nitrobenzol mit 18 kg 2-Amino-anthrachinon (*S.* 191) in Gegenwart von 10 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferacetat (*B. & Co.*, D. R. P. 162824; *C.* 1905 II, 1206). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon mit 1 Mol.-Gew. 1.5-Diamino-anthrachinon in Naphthalin oder Nitrobenzol in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferchlorür oder -chlorid (*B. & Co.*, D. R. P. 184905; *C.* 1907 II, 767). — Braune Nadeln. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln (*B. & Co.*, D. R. P. 184905), löslich in warmem Nitrobenzol mit braungelber Farbe (*B. & Co.*, D. R. P. 162824); unlöslich in Alkalien und Salzsäure; die Lösung in Schwefelsäure (66° Bé) ist grün, beim Erwärmen grünblau (*B. & Co.*, D. R. P. 184905). — Findet Verwendung als Küpenfarbstoff (Indanthrenbordeaux B; vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 828).

**1.5-Bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (*BAYER & Co.*, D. R. P. 127780; *C.* 1902 I, 337) oder mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (*ROEMER*, *B.* 16, 368). — Rotgelbe Nadeln (aus Eisessig). *F.* 317° (*NOELTING*, *WORTMANN*, *B.* 39, 638). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in Eisessig; unlöslich in kalter Salzsäure (*R.*). — Wird durch Kochen mit Salzsäure leicht verseift, sehr schwer durch Kalilauge (*R.*).

**1-Amino-5-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{17}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . Braunrotes Krystallmehl. Die Lösung in Pyridin ist orangerot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos, sie wird auf Zusatz von Borsäure beim Erwärmen violett mit roter Fluorescenz (*BAYER & Co.*, D. R. P. 194253; *C.* 1908 I, 1013).

**1.5-Bis-[acetylmethylamino]-anthrachinon**  $C_{20}H_{16}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)(CH_3 \cdot N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (*S.* 205) mit Essigsäureanhydrid (*B. & Co.*, D. R. P. 192201; *C.* 1908 I, 571). — Orangegelbe Krystalle. Die Lösungen in Pyridin und in konz. Schwefelsäure sind gelb. — Beim Erhitzen mit methylalkoholischem Natriummethylat entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (*Syst.* No. 3602) (*B. & Co.*; *I. G. Farbenind.*, Privatmitteilung).



**1-Amino-5-benzamino-anthrachinon**  $C_{21}H_{16}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.5-Diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (*B. & Co.*, D. R. P. 225232; *Frdl.* 9, 1198). — Die Lösung in Pyridin ist orange; konz. Schwefelsäure löst gelb. Färbt Baumwolle rot.

**1-Methylamino-5-benzamino-anthrachinon**  $C_{22}H_{18}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (*B. & Co.*, D. R. P. 225232; *Frdl.* 9, 1199). — Die Lösung in Pyridin ist rot; konz. Schwefelsäure löst gelboliv. Färbt Baumwolle bordeaux.

**1-Dimethylamino-5-benzamino-anthrachinon**  $C_{23}H_{20}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das nicht näher beschriebene 1-Amino-5-dimethylamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (*B. & Co.*, D. R. P. 225232; *Frdl.* 9, 1199). — Die Lösung in Pyridin ist rot; konz. Schwefelsäure löst gelb. Färbt Baumwolle rot.

**1-p-Toluidino-5-benzamino-anthrachinon**  $C_{23}H_{20}O_3N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf das nicht näher beschriebene 1-Amino-5-p-toluidino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (*B. & Co.*, D. R. P. 225232; *Frdl.* 9, 1199). — Die Lösung in Pyridin ist bläulich rot; konz. Schwefelsäure löst oliv. Färbt Baumwolle braun.

**1.5-Bis-benzamino-anthrachinon**  $C_{28}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Dimethylanilin (*NOELTING*, *WORTMANN*, *B.* 39, 638). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Benzol (*N.*, *W.*). — Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure entsteht 4.8-Bis-benzamino-1-oxy-anthrachinon (*S.* 275) (*BAYER & Co.*, D. R. P. 213500; *C.* 1909 II, 1514). 1.5-Bis-benzamino-anthrachinon findet als gelber Küpenfarbstoff Verwendung (Algolgelb R; *Schultz*, *Tab.* No. 817) (*B. & Co.*, D. R. P. 213473; *C.* 1909 II, 1391).



[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure  $C_{18}H_{10}O_8N_4 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon mit der 4 bzw. 5-fachen Menge krystallisierter Oxalsäure auf 100—160° (Höchstes Farbw., D. R. P. 158076; C. 1905 I, 634; NOELTING, WORTMANN, B. 39, 643). — Gelbes Pulver. Enthält, bei 120° getrocknet, noch  $2H_2O$ , wird bei mehrstündigem Erhitzen auf 140—150° wasserfrei; rötet sich bei 250°, zersetzt sich bei ca. 300° (N., W.). — Ammoniumsalz. Blättchen (aus heißem Wasser). Die Lösung in Wasser ist gelb (H. F.). — Kaliumsalz. Blättchen (aus Wasser). Die Lösung in Wasser ist gelb (H. F.).

N.N'-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-succinamid  $C_{34}H_{26}O_6N_4 = [CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon (S. 205) in Nitrobenzol mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

1.5-Bis-carbäthoxyamino-anthrachinon, [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan  $C_{20}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Chlor-ameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) auf 1.5-Diamino-anthrachinon (BAYER & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). Durch Behandlung von 1.5-Diamino-anthrachinon mit Phosgen und Einwirkung von Alkohol auf das Reaktionsprodukt (B. & Co., D. R. P. 167410). — Löst man 5 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan in 50 kg konz. Schwefelsäure und versetzt die Lösung mit 10 l Nitriersäure, enthaltend 2 kg  $HNO_3$ , bei ca. 10°, so erhält man [2.6-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (S. 210), neben (nicht näher beschriebenem) [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (B. & Co., D. R. P. 167410). Behandelt man die Lösung von 10 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan in 25 kg Eisessig und 100 kg Schwefelsäuremonohydrat bei 45° mit 10 kg Salpetersäure von 48° Bé, so erhält man [2.4.6.8-Tetra-nitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (B. & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468).

1.5-Dinitramino-anthrachinon  $C_{14}H_8O_6N_4 = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Syst. No. 2221.

*Substitutionsprodukte des 1.5-Diamino-anthrachinons.*

4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon  $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH_2$ . B. Man verseift die zugehörige Diacetylverbindung (s. u.) durch Lösen in Schwefelsäure und Zusatz von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Rote, grünlänzende Nadeln (aus Nitrobenzol).

4.8-Dichlor-1.5-bis-acetamino-anthrachinon  $C_{18}H_{12}O_4N_2Cl_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Chlor auf 1.5-Bis-acetamino-anthrachinon in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (B. A. S. F., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300°.

4.8-Dichlor-1.5-bis-benzamino-anthrachinon  $C_{28}H_{16}O_4N_2Cl_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4.8-Dichlor-1.5-diamino-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schmutzig rot.

[4.8-Dichlor-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan  $C_{20}H_{16}O_6N_2Cl_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3Cl(CO)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Chlor auf [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bei 80—90° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 199758; C. 1908 II, 461). — Braune Krystalle (aus Nitrobenzol).

2.4.6.8-Tetrachlor-1.5-diamino-anthrachinon  $C_{14}H_4O_2N_2Cl_4 = H_2N \cdot C_6HCl_3(CO)_2C_6HCl_3 \cdot NH_2$ . B. Aus 1.5-Diamino-anthrachinon in benzolischer Suspension und Sulfurylchlorid auf dem Wasserbad (B. A. S. F., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in Alkohol und kaltem Eisessig, schwer in kaltem Nitrobenzol, ziemlich leicht in heißem. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist oliv.

2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon  $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. SCHOLL, KRIEGER, B. 37, 4681. — B. Man läßt 30 g 1.5-Diamino-anthrachinon neben einer 27 ccm Brom enthaltenden Schale unter einer Glasglocke stehen und digeriert nach Verschwinden des Broms das braune Reaktionsprodukt mit Natriumdisulfidlösung (SCHOLL, BERBLINGER, B. 37, 4182). Durch Einw. von 35 ccm Brom auf die

Suspension von 50 g 1.5-Diamino-anthrachinon in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur und kurzes Digerieren des Reaktionsproduktes mit Natriumdisulfidlösung (SCHOLL, BE.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128573; C. 1902 I, 550). — Stahlblaue Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 274° (B. A. S. F., D. R. P. 128573; SCHOLL, BE.). Ziemlich leicht löslich in warmer konzentrierter Schwefelsäure (SCHOLL, BE.). — Liefert mit 2 Mol.-Gew. Salpeter in konz. Schwefelsäure 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4444). Gibt auch mit rauchender Salpetersäure (D: 1,5) unter Kühlung zunächst 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon, mit überschüssiger Salpetersäure aber 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69; SCHOLL, SCHN., E.; SCHOLL, KR.). Liefert durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure + Borsäure und Einw. von anhydridhaltiger Schwefelsäure auf das Reaktionsprodukt einen violetten Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 128573).

**2.6-Dibrom-1.5-bis-diacetyl-amino-anthrachinon**  $C_{22}H_{16}O_6N_2Br_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, BERBLINGER, B. 37, 4183). — Gelbe prismatische Nadelchen. Verkohlt oberhalb 240°, ohne zu schmelzen. In konz. Salpetersäure bei 0° ohne Nitrierung löslich.

**4.8-Dibrom-1.5-bis-methylamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Versetzen einer Suspension von 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 205) in Pyridin mit Brom (BAYER & Co., D. R. P. 164791; C. 1905 II, 1757). — Rotbraune Nadeln mit Messingglanz. Die Lösung in Pyridin ist blaurot; löst sich in konz. Schwefelsäure hellgelb, in 40%iger rauchender Schwefelsäure grünlichgelb (B. & Co., D. R. P. 164791). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin und Natriumacetat auf 180–190° entsteht 1.5-Bis-methylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 159129; C. 1905 II, 92; vgl. D. R. P. 163646; C. 1905 II, 1761).

**4.8-Dibrom-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{16}O_2N_2Br_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man löst 1.5-Bis-dimethylamino-anthrachinon (S. 205) in Salzsäure, läßt in der Kälte Brom-Eisessig-Lösung einwirken und behandelt das Reaktionsprodukt mit Natriumdisulfidlösung (B. & Co., D. R. P. 146691; C. 1903 II, 1351). — Orangefarbene Blätter mit grünem Reflex (aus Pyridin). F: 236°. Die Lösungen in Pyridin, Chloroform, Eisessig sind orangefarben. Die Lösung in Eisessig wird beim Verdünnen mit Wasser violettblau und scheidet dann die Verbindung ab. Die Lösung in verd. Mineralsäure ist farblos.

**2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_6O_4N_2Br_4 = H_2N \cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2 \cdot NH_2$ . B. Man läßt 30 g 1.5-Diamino-anthrachinon neben einer 27 ccm Brom enthaltenden Schale unter einer Glasglocke stehen und digeriert nach dem Verschwinden des Broms das braune Reaktionsprodukt mit Wasser (SCHOLL, BERBLINGER, B. 37, 4182; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 104901; C. 1899 II, 1038). Bei der Einw. von 30 Tln. Brom auf die Lösung von 10 Tln. 1.5-Diamino-anthrachinon in siedendem Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137783; C. 1903 I, 112; SCHOLL, BE.). Entsteht, wenn man 1.5-Diamino-anthrachinon durch Sulfurierung in eine Disulfonsäure überführt, und diese in wäßriger Lösung mit Brom behandelt (B. A. S. F., D. R. P. 114840; C. 1900 II, 1092; SCHOLL, BE.). — Grün-bronzeglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (SCHOLL, BE.; B. A. S. F., D. R. P. 137783). Ist fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Nitrobenzol (SCHOLL, BE.). — Liefert mit farbloser konzentrierter Salpetersäure (D: 1,52) unter Kühlung 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4445; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69). Liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (S. 219) (B. A. S. F., D. R. P. 121528; C. 1901 II, 77).

**2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-bis-diacetyl-amino-anthrachinon**  $C_{22}H_{14}O_6N_2Br_4 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6HBr_2(CO)_2C_6HBr_2 \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, BERBLINGER, B. 37, 4184). — Hellgelbe Krystalle. Verkohlt oberhalb 220°, ohne zu schmelzen.

**4-Nitro-1-methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{22}H_{17}O_4N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4.5-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) mit p-Toluidin auf 160° bis zum Violettwerden der Schmelze (BAYER & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762). — Dunkelvioletten Krystalle (aus Pyridin). Leicht löslich in Chloroform und Pyridin mit violetter Farbe, schwer in Alkohol; unlöslich in Salzsäure.

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie wird beim Erhitzen graublau. — Gibt beim Kochen mit p-Toluidin 1-Methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 217).

**2.6-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . B. Durch Erwärmen von [2.6-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Rote Flocken. Ziemlich schwer löslich in Pyridin mit roter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot, sie wird beim Erwärmen mit Borsäure violett. Die Lösung in alkoh. Alkali ist rotbraun.

[2.6-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan  $C_{20}H_{10}O_{10}N_4 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst 5 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (S. 208) in 50 kg konz. Schwefelsäure und versetzt die Lösung bei ca. 10° mit 10 l Salpetersäure, enthaltend 200 g  $HNO_3$  in 1 l; als Nebenprodukt entsteht das — nicht näher beschriebene — [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan, das sich beim Umkrystallisieren des Gemisches aus Nitrobenzol zuerst abscheidet (B. & Co., D. R. P. 167410; C. 1906 I, 1065). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelblich, beim Erwärmen rot, sie wird beim Erwärmen mit Borsäure violettrot. Die Lösung in alkoh. Natronlauge ist violettbraun.

**4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-1.5-bis-acetamino-anthrachinon (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 127780; C. 1902 I, 337). Beim Erwärmen von [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (s. u.) mit Sodalösung (Höchster Farbw., D. R. P. 158076; C. 1905 I, 634; NOELTING, WORMANN, B. 39, 644) oder beim Versetzen mit verd. Natronlauge (H. F.). — Dunkelrote Blättchen (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 330° (N., W.). Schwer löslich in allen Solvenzien (B. & Co., D. R. P. 127780). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumsulfidlösung 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 143804; C. 1903 II, 475; N., W.). Beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 184° entsteht 1.5-Diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (S. 218) (B. & Co., D. R. P. 125578; C. 1901 II, 1188).

**4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) und Methylamin in Pyridin bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). Aus 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon und Salpetersäure (42° B<sub>é</sub>) bei höchstens 30° (B. & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). — Braune, grünschimmernde Krystalle (aus Pyridin). Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist rot (B. & Co., D. R. P. 144634), in Pyridin blaurot; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 156759), in 40%iger rauchender Schwefelsäure schiefergrün (B. & Co., D. R. P. 144634); fast unlöslich in rauchender Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 144634). — Gibt beim Erhitzen mit Methylamin in Pyridinlösung auf 170–180° 8-Nitro-1.4.5-tris-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 144634).

**4.8-Dinitro-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{16}O_6N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) durch Dimethylamin in Pyridin (B. & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1372). — Braunrote Krystalle (aus Pyridin). Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln mit gelbroter Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure ist farblos (B. & Co., D. R. P. 136777). — Gibt beim Erhitzen mit Dimethylamin in Pyridin 1.4.5.8-Tetrakis-dimethylamino-anthrachinon (S. 218) (B. & Co., D. R. P. 136777). Bei mehrstündigem Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin auf ca. 200° entsteht 1.5-Bis-monomethylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 218) (B. & Co., D. R. P. 139581; C. 1903 I, 680).

**4.8-Dinitro-1.5-bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{18}O_8N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man löst 10 kg 1.5-Bis-acetamino-anthrachinon (S. 207) in 50 kg konz. Schwefelsäure, versetzt bei 10–15° langsam mit 24 l Salpetersäure (200 g  $HNO_3$  in 1 l enthaltend) und läßt die Mischung etwa 1 Stde. stehen (B. & Co., D. R. P. 127780; C. 1902 I, 337). — Braungelbe Prismen (aus viel siedendem Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln, kaum löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure, unlöslich in Wasser.

[4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure  $C_{18}H_8O_{12}N_4 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Nitrieren von 25 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (S. 208) in konz. Schwefelsäure mit 30 kg 25%iger Salpetersäure in der Kälte (Höchster Farbw., D. R. P. 158076; C. 1905 I, 634; NOELTING, WORMANN, B. 39, 644). — Orange gelber Niederschlag. Schmilzt oberhalb 330° (N., W.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Natriumacetat und kalter Sodalösung; die Lösung in Schwefel-

natrium ist grün und wird nach dem Erwärmen blau unter Bildung von [4.8-Diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (S. 219) (H. F.).

**4.8 - Dinitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon**  $C_{14}H_6O_{10}N_6 = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2(CO)_2C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Syst. No. 2221.

**2.6 - Dibrom - 4.8 - dinitro - 1.5 - diamino - anthrachinon**  $C_{14}H_6O_6N_4Br_2 = H_2N \cdot C_6HBr(NO_2)_2(CO)_2C_6HBr(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . B. Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure und 2 Mol.-Gew. Salpeter (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4444; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69). Aus 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) beim Erhitzen mit Phenol oder Cumol oder beim Rühren mit Phenol in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (B. A. S. F., D. R. P. 148109; C. 1904 I, 230; SCHOLL, SOHN., E.; SCHOLL, KRIEGER, B. 37, 4483). — Im durchfallenden Lichte rote, im auffallenden grünschimmernde Krystalle (aus siedendem Phenol oder Nitrobenzol). Ist bei 360° noch nicht geschmolzen; siedendes Phenol löst mit fuchsinroter Farbe; konz. Schwefelsäure löst tiefblau (SCHOLL, SOHN., E.). — Läßt sich durch wäBr. Alkalisulfid zu 2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon (S. 219) reduzieren (B. A. S. F., D. R. P. 148109; SCHOLL, K.).

**2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon**  $C_{14}H_6O_{10}N_6Br_2 = O_2N \cdot NH \cdot C_6HBr(NO_2)_2(CO)_2C_6HBr(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Syst. No. 2221.

**2.4.6.8 - Tetranitro - 1.5 - diamino - anthrachinon**  $C_{14}H_6O_{10}N_6 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von Salpetersäure auf 1.5-Diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 146848; C. 1904 I, 69). Beim Erhitzen von [2.4.6.8-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan mit konz. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468). Man trägt langsam 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) in eine Lösung von 1.5-Diamino-anthrachinon in konz. Schwefelsäure ein und rührt 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur (B. A. S. F., D. R. P. 148109; C. 1904 I, 230; vgl. SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4447). Entsteht ferner durch Eintragen von mit wenig Eisessig angeriebenem 2.4.6.8-Tetranitro-1.5-dinitramino-anthrachinon in eine mit Eis gekühlte Lösung von Phenol in konz. Schwefelsäure (SCHOLL, SOHN., E., B. 37, 4447). — Dunkelbraunviolett Pulver. Die Lösung in Pyridin ist karmoisinrot; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist olivgrün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot, sie wird beim Erwärmen mit Borsäure violettrot (B. & Co.). Gibt mit heißer Natronlauge unter Zersetzung eine violette Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 148109).

**[2.4.6.8-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan**  $C_{20}H_{14}O_{14}N_8 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man löst 10 kg [Anthrachinonylen-(1.5)]-di-urethan (S. 208) in 25 kg Eisessig und 100 kg Schwefelsäuremonohydrat und läßt bei 45° 10 kg Salpetersäure (48° Bé) einwirken (BAYER & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468). — Orangefarbene Blättchen (aus Nitrobenzol).

**2.4.6.8 - Tetranitro - 1.5 - dinitramino - anthrachinon**  $C_{14}H_6O_{14}N_8 = O_2N \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_2(CO)_2C_6H(NO_2)_2 \cdot NH \cdot NO_2$  s. Syst. No. 2221.

#### Derivate des 1.6-Diamino-anthrachinons.

**1-Amino-6-methylamino-anthrachinon**  $C_{15}H_{13}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 6-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Methylaminlösung unter Druck auf 170° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda entsteht [Anthrachinonyl-(2)]-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 212) (B. A. S. F., D. R. P. 212470). Analog entsteht mit 2.6- oder 2.7-Dichlor-anthrachinon 2.6- bzw. 2.7-Bis-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (B. A. S. F., D. R. P. 216280; C. 1909 II, 2106).

**[Anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $C_{20}H_{18}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 6-Chlor-1-[methylamino]-anthrachinon (S. 184) mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Zusatz von Borsäure violettblau.

**[Anthrachinonyl-(1)]-[5-p-toluidino-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $C_{25}H_{22}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 6-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 184) mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart

von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivfarben, nach Zusatz von Borsäure blaviolett.

[Anthrachinonyl-(2)]-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin  $C_{25}H_{19}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-6-[methylamino]-anthrachinon (S. 211) mit 2-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, nach Zusatz von Borsäure violettblau.

1.5-Bis-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon  $C_{44}H_{33}O_8N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 184) in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 216280; C. 1909 II, 2106). — Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist kirschrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist olivgrün, nach Zusatz von Borsäure rein blau.

[6-Methylamino-anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin  $C_{30}H_{21}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-6-methylamino-anthrachinon (S. 211) mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun, nach Zusatz von Borsäure braunviolett.

#### Derivate des 1.7-Diamino-anthrachinons.

1-Amino-7-methylamino-anthrachinon  $C_{15}H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 7-Chlor-1-amino-anthrachinon mit Methylaminlösung unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Liefert beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda das (nicht näher beschriebene) Anthrachinonyl-(2)-[7-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (B. A. S. F., D. R. P. 212470). Analog entsteht mit 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) 2.6-Bis-[7-methylamino-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (S. 216) (B. A. S. F., D. R. P. 216280; C. 1909 II, 2106).

[Anthrachinonyl-(1)]-[8-acetamino-anthrachinonyl-(2)]-amin  $C_{26}H_{19}O_5N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 7-Chlor-1-acetamino-anthrachinon (S. 184) mit 1-Amino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, bei Gegenwart von Borsäure blaviolett.

#### 1.8-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

1.8-Diamino-anthrachinon  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ . B. Man kocht 250 g rohes Dinitroanthrachinon, erhalten nach ROEMER (B. 16, 366) durch Behandlung von Anthrachinon in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure (vgl. Bd. VII, S. 793), mit einer wäßr. Lösung von 1500 g Natriumsulfid; das abgeschiedene Reaktionsprodukt versetzt man mit 400 ccm Wasser und 800 ccm konz. Schwefelsäure, kocht die Lösung nach Zusatz von 400 ccm Wasser auf und filtriert nach 24-stdg. Stehen das Sulfat des 1.5-Diamino-anthrachinons ab; aus dem Filtrat fällt man das Basengemisch durch Wasser, filtriert, trocknet und kocht es mit Essigsäureanhydrid und Eisessig; nach dem Erkalten scheidet sich die Acetylverbindung des 1.8-Diamino-anthrachinons ab, die dann mit konz. Schwefelsäure verseift wird (NOELTING, WORTMANN, B. 39, 638). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) mit wäßr. Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; C. 1907 I, 1652). — Krystalle (aus Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol oder verd. Pyridin). F: 262°; schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, Eisessig, Nitrobenzol und Pyridin; löslich in warmem oxalsäurehaltigem Wasser; scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten unverändert ab (N., W.). — Liefert, in Benzol suspendiert, mit Sulfurylchlorid 2.4.5.7-Tetrachlor-1.8-diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842). Über die Einw. von Halogen auf 1.8-Diamino-anthrachinon vgl. B. & Co., D. R. P. 104901; C. 1899 II, 1038; über die Einw. von rauchender Schwefelsäure allein oder in Gegenwart von Borsäure auf die hierbei erhaltenen halogenhaltigen Produkte vgl. B. & Co., D. R. P. 110768, 110769; *Frdl.* 5, 286, 289; C. 1900 II, 509, 510. Herstellung von bromiertem 1.8-Diamino-anthrachinon durch Sulfurierung des 1.8-Diamino-anthrachinons und Behandlung des Sulfurierungsgemisches mit Brom in wäßr. Lösung: B. A. S. F., D. R. P. 114840; C. 1900 II, 1092. Diazotierung von 1.8-Diamino-anthrachinon und Kuppelung der Diazo-verbindung mit Naphtholsulfonsäuren: BAYER & Co., D. R. P. 152661; C. 1904 II, 272. Überführung von 1.8-Diamino-anthrachinon in einen chromebeizte Wolle violettbraun

farbenden Farbstoff durch Sulfurierung und Behandlung der entstandenen Sulfonsäure mit Salpetersäure in schwefelsaurer Lösung: B. A. S. F., D. R. P. 108873; C. 1900 I, 1215. Beim Verschmelzen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit Kaliumhydroxyd entsteht ein grauer Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 157685; C. 1905 I, 483). Beim Erhitzen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit Kaliumphenolat, zweckmäßig in Gegenwart eines Oxydationsmittels wie Kaliumchlorat, entsteht ein blaugrüner Küpenfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 175626; C. 1906 II, 1794). 1.8-Diamino-anthrachinon verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Formaldehyd in alkoh. Lösung zu einer Verbindung (B. A. S. F., D. R. P. 123745; C. 1901 II, 670), die beim Erhitzen mit Ätzkali auf 170° einen braunen Farbstoff liefert (B. A. S. F., D. R. P. 160814; C. 1905 II, 283). In stark mineralaurer Lösung führt die Einw. von Formaldehyd auf 1.8-Diamino-anthrachinon zu 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 156056; C. 1904 II, 1631). 1.8-Diamino-anthrachinon liefert beim Erwärmen mit Wasser, Formaldehyd-Lösung und Natriumdisulfid-Lösung in Gegenwart von Salzsäure auf ca. 50—60° die Verbindung  $(\text{HO}_2\text{S})\text{CH}_2\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2(\text{SO}_2\text{H})$  (S. 214) (B. & Co., D. R. P. 112115; C. 1900 II, 652). Beim Erhitzen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorid und entwässertem Natriumacetat entsteht 1.8-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (S. 214) (B. & Co., D. R. P. 162824; *Frdl.* 8, 363; C. 1905 II, 1206). 1.8-Diamino-anthrachinon kondensiert sich mit Bernsteinsäurechlorid in Nitrobenzol unter Bildung eines gelben Küpenfarbstoffes (B. & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Rotbraun, amorph (N., W.). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Schwefelglänzende Nadeln (N., W.).

**1-Amino-8-methylamino-anthrachinon**  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) mit Methylamin (R. E. SCHMIDT, B. 37, 72). — Liefert mit Bernsteinsäurechlorid einen gelben Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769).

**1.8-Bis-methylamino-anthrachinon**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Erhitzen von 1.8-Dichlor-, 1.8-Dibrom- oder 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 788, 790, 795) mit Methylamin in Pyridin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). Aus 8-Nitro-1-o-kresoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) oder aus 1.8-Diphenoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 459) oder aus 1.8-Bis-p-tolythio-anthrachinon (erhalten aus 1.8-Dinitro-anthrachinon und Thio-p-kresol) durch Erhitzen mit Methylamin in Pyridinlösung im geschlossenen Rohr (B. & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) durch Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung unter Druck (B. & Co., D. R. P. 181722; C. 1907 I, 1652). Aus 8-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 150—160° (B. & Co., D. R. P. 164293; C. 1905 II, 1700). Aus 1.8-Diamino-anthrachinon in stark mineralaurer Lösung durch Einw. von Formaldehyd (B. & Co., D. R. P. 156056; C. 1904 II, 1631). — Grün glänzende Prismen (aus Pyridin). Löst sich in Chloroform oder Eisessig rotviolett, in rauchender Salzsäure farblos; diese Lösung gibt beim Verdünnen mit viel Wasser einen krystallinischen violetten Niederschlag (B. & Co., D. R. P. 144634). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 866, 871.

**1-Methylamino-8-dimethylamino-anthrachinon**  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ . B. Aus 8-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 189) und Methylamin in Pyridin bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Bronzeglänzende Blätter (aus einem Gemenge von Pyridin, Alkohol und Wasser). Löst sich in Chloroform oder Eisessig fuchsinrot, in rauchender Salzsäure farblos; diese Lösung wird beim Verdünnen mit viel Wasser rotviolett.

**1-Dimethylamino-8-p-toluidino-anthrachinon**  $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . B. Beim Kochen von 8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 189) mit alkoh. Dimethylaminlösung (B. & Co., D. R. P. 136778; C. 1902 II, 1375). — Löst sich in Chloroform violettrot, in Eisessig rotviolett; löst sich in konz. Salzsäure violett, in 40%iger rauchender Schwefelsäure gelbgrün.

**1.8-Di-p-toluidino-anthrachinon**  $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3$ . B. In geringer Menge beim Eintragen von 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) in ein Gemisch aus p-Toluidin und Pyridin, neben 8-Nitro-1-p-toluidino-anthrachinon als Hauptprodukt (BAYER & Co., D. R. P. 126542; C. 1901 II, 1288). — Leicht löslich in Aceton mit violetter Farbe; löst sich in kalter konz. Schwefelsäure gelb, beim Erhitzen schmutzig braunviolett; die Lösung in 40%iger rauchender Schwefelsäure ist trüb grün (B. & Co., D. R. P. 126542). — Gibt in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure ein Dinitroderivat, welches bei der Einw. von konz. Schwefelsäure einen grauen Wollfarbstoff liefert (B. & Co., D. R. P. 142512; C. 1903 II, 84).



**Verbindung aus 1.8-Diamino-anthrachinon, Formaldehyd und schwefliger Säure**  $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = (HO_2S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_2(SO_2H)$ . *B.* Beim Erwärmen von 1.8-Diamino-anthrachinon in Wasser mit Formaldehydlösung und Natriumdisulfidlösung in Gegenwart von Salzsäure auf etwa 50–60° (BAYER & Co., D. R. P. 112115; C. 1900 II, 651). — Natriumsalz. Die Lösung in Wasser ist blaurot; löst sich in konz. Schwefelsäure schmutzig blau, in Natronlauge blaurot. Färbt chromgebeizte Wolle und auch ungebeizte Wolle bläulichrot.

**1.8-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon**  $C_{44}H_{32}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ . *B.* Beim Kochen von 1.8-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 790) in Nitrobenzol mit 1-Amino-anthrachinon (S. 177) in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat und Kupferacetat (BAYER & Co., D. R. P. 162824; G. 1905 II, 1206). Beim Kochen von 1-Chlor-anthrachinon in Nitrobenzol mit 1.8-Diamino-anthrachinon (S. 212) in Gegenwart von Kupferchlorid und entwässertem Natriumacetat (B. & Co.). — Dunkelrote Nadeln. Löst sich in warmem Nitrobenzol mit blauerer, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, bei Gegenwart von Borsäure violettblau.

**1.8-Bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit der  $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid und der gleichen Menge Eisessig (NOELTING, WORTMANN, B. 39, 639). — Braungelbe Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 284°. Fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**1.8-Bis-benzamino-anthrachinon**  $C_{26}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von 1.8-Diamino-anthrachinon mit Benzoylchlorid und Dimethylanilin (N., W., B. 39, 639). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 324°; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leichter in Benzol (N., W.). — Verwendung als gelber Küpenfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 213473; C. 1909 II, 1391.

**[Anthrachinonylen - (1.8)] - bis - oxamidsäure**  $C_{18}H_{10}O_8N_2 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Man erhitzt 1.8-Diamino-anthrachinon mit krystallisierter oder entwässerter Oxalsäure auf 100–150° (Höchstler Farbw., D. R. P. 158076; C. 1905 I, 634). — Ammoniumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser.

**2.4.5.7 - Tetrachlor - 1.8 - diamino - anthrachinon**  $C_{14}H_2O_2N_2Cl_4 = H_2N \cdot C_6HCl_2(CO)_2C_6HCl_2 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Eintropfen von Sulfurylchlorid in die Suspension von 1.8-Diamino-anthrachinon in Benzol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842). — Hellbraune Blättchen (aus Nitrobenzol). Spurenweise löslich in Alkohol, löslich in heißem Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**4.5 - Dibrom - 1.8 - bis - methylamino - anthrachinon**  $C_{18}H_{12}O_2N_2Br_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2Br(CO)_2C_6H_2Br \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen der Suspension von 1.8-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 213) in Pyridin mit Brom auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 164791; C. 1905 II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist rotviolett; löst sich in konz. Salzsäure schwach rötlich; die Lösung gibt mit Wasser eine violette Fällung. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist hellgelb.

**2.4.5.7 - Tetrabrom - 1.8 - diamino - anthrachinon**  $C_{14}H_2O_2N_2Br_4 = H_2N \cdot C_6HBr_3(CO)_2C_6HBr_3 \cdot NH_2$ . *B.* Man erhitzt 10 Tle. 1.8-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit 9 Tln. Eisessig und 75 Tln. Brom im geschlossenen Rohr auf 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 128845; C. 1902 I, 506). — Dunkelrotes Pulver. Löslich in Alkohol, Eisessig, Xylol orangefarben, in Nitrobenzol und Anilin orangerot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist bräunlichgelb.

**4-Nitro-1-methylamino-8-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{22}H_{17}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4.8-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) beim Erhitzen mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762). — Rotviolett.

**4.5-Dinitro-1.8-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CO) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH_2$ . B. Beim Digerieren von 4.5-Dinitro-1.8-bis-acetamino-anthrachinon (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 127780; C. 1902 I, 337). — Gelbe Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°; unlöslich in Wasser, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Eisessig, leichter in heißem Nitrobenzol und Pyridin (B. & Co., D. R. P. 127780). — Liefert mit alkal. Zinnchlorürlösung 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 143804; C. 1903 II, 475).

**4.5 - Dinitro - 1.8 - bis - methylamino - anthrachinon**  $C_{15}H_{12}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Man bringt bei 30—35° langsam 1.8-Bis-[methylamino]-anthrachinon (S. 213) in ein Gemisch aus 95%iger Salpetersäure und Eisessig und erwärmt dann vorsichtig auf 60—70° (B. & Co., D. R. P. 156759; C. 1905 I, 310). — Krystalle. Schwer löslich in Eisessig mit rotvioletter Farbe; auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure schlägt die Farbe in Violett um. Die Lösung in Pyridin ist violett.

**4.5 - Dinitro - 1.8 - bis - acetamino - anthrachinon**  $C_{16}H_{12}O_8N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO) \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Bei langsamem Versetzen einer Lösung von 10 kg 1.8-Bis-acetamino-anthrachinon in 50 kg konz. Schwefelsäure mit 24 l Nitriersäure (200 g KNO<sub>3</sub> in 1 l enthaltend) bei 10—15° (B. & Co., D. R. P. 127780; C. 1902 I, 337). — Gelbes Pulver. Ziemlich schwer löslich in organischen Solvenzien.

**2.4.5.7 - Tetranitro - 1.8 - diamino - anthrachinon**  $C_{14}H_8O_{10}N_8 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_3(CO) \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot NH_2$ . B. Man läßt auf die Lösung des aus 1.8-Diamino-anthrachinon und Chlorameisensäureäthylester erhältlichen [Anthrachinonylen-(1.8)]-diurethans in Eisessig und Schwefelsäuremonohydrat überschüssige Salpetersäure (48° Bé) bei 45° einwirken und verseift sodann das hierbei erhaltene [2.4.5.7-Tetranitro-anthrachinonylen-(1.8)]-diurethan durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80° (B. & Co., D. R. P. 171588; C. 1906 II, 468). — Löst sich in Pyridin blaurot; löst sich in 40%iger rauchender Schwefelsäure gelbbraun, in konz. Schwefelsäure ponceaurot; letztere Lösung wird beim Erwärmen mit Borsäure bordeauxrot.

### 2.3-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

**2.3-Diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO) \cdot C_6H_4(NH_2)_2$ . B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-2-amino-anthrachinon (S. 196) mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfid auf dem Wasserbade (SCHOLL, KAČER, B. 37, 4531; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 167410, 170562; C. 1906 I, 1065; II, 80). — Krystalle (aus siedendem Nitrobenzol). Schmilzt noch nicht bei 320° (SCH., K.). Ziemlich schwer löslich in Chloroform und Xylol mit gelber Farbe, löslich in Pyridin, Anilin und Chinolin mit gelber bis oranger Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 170562). — Reagiert mit Phenanthrenchinon in Eisessig unter Bildung des Azins  $C_6H_4(CO) \cdot C_6H_2 \begin{smallmatrix} N \\ | \\ N \end{smallmatrix} C_{14}H_8$  (Syst. No. 3610); analog verläuft die Reaktion mit β-Naphthochinon und mit Benzil (SCH., K.; B. & Co., D. R. P. 170562). —  $C_{14}H_{10}O_2N_2 + 2H_2SO_4$ . Graues Krystallpulver. Färbt sich an feuchter Luft gelb, mit mäßig verd. Schwefelsäure gelbbraun (SCH., K.).

**2.3-Bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4(CO) \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 2.3-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (SCHOLL, KAČER, B. 37, 4532). — Gelbe Krystalle (aus Nitrobenzol).

### 2.6-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

**2.6-Diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO) \cdot C_6H_3 \cdot NH_2$ . B. Bei 8-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 342) mit wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 135634; C. 1902 II, 1232). — Rotbraune Prismen (aus siedendem Pyridin nach Zusatz von heißem Wasser). Schmilzt bei 310—320° unter Dunkelfärbung; die Lösung in heißem Nitrobenzol und Anilin ist gelb; schwer löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und in Xylol; in konz. Schwefelsäure grüngelb löslich (BAYER & Co., D. R. P. 135634). — Liefert mit Sulfurylchlorid in Benzol x.x-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842). Beim Verschmelzen mit Alkali entsteht ein grünlich grauer Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 157685; C. 1905 I, 483).

**2.6-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{22}O_4N_2 = C_6H_4(CO) \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO) \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO) \cdot C_6H_4$ . B. Beim Kochen von 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-anthrachinon (S. 177) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferchlorür und entwässertem Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 197554; C. 1908 I,

1813). — Unlöslich in Wasser, schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün. — Findet als Küpenfarbstoff Verwendung (Indanthrenrot G; vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 826).

**2.6-Bis-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon**  $C_{44}H_{30}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-6-methylamino-anthrachinon (S. 211) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* 1909 II, 2106). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, die in siedendem Nitrobenzol ist rotgelb.

**2.6-Bis-[7-methylamino-anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon**  $C_{44}H_{30}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-7-methylamino-anthrachinon (S. 212) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (B. A. S. F., D. R. P. 216280; *C.* 1909 II, 2106). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist smaragdgrün, die in siedendem Nitrobenzol rotgelb.

**x.x-Dichlor-2.6-diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_8O_2N_2Cl_2 = C_{14}H_8O_2Cl_2(NH_2)_2$ . *B.* Aus 2.6-Diamino-anthrachinon und Sulfurylchlorid in Benzol (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* 1905 I, 842). — Braune Nadeln (aus Nitrobenzol). Unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in kaltem Nitrobenzol; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünlichgelb.

#### 2.7-Diamino-anthrachinon und seine Derivate.

**2.7-Diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 2.7-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 795) mit Natriumsulfid (NOELTING, WORTMANN, *B.* 39, 640) oder mit alkal. Zinnchlorürlösung (E. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 9, 266). — Orangefelbe Nadeln (aus Nitrobenzol oder Alkohol). Sublimiert in dunkelroten Nadeln (SCH.). Schmilzt oberhalb 330°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und den sonstigen organischen Lösungsmitteln (N., W.); löslich in konz. Säuren (SCH.). — Läßt sich durch Diazotieren und Verkothen der Diazoverbindung in 2.7-Dioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 466) überführen (N., W.). Beim Verschmelzen mit Kaliumhydroxyd entsteht ein grünlich-grauer Farbstoff (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157685; *C.* 1905 I, 483). —  $C_{14}H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Wird durch viel Wasser zersetzt (N., W.). —  $C_{14}H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4$ . Nadeln. Färbt sich an der Luft rötlich, wird durch viel Wasser zersetzt (N., W.).

**2.7-Bis-[anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon**  $C_{42}H_{28}O_6N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dibrom-anthrachinon (Bd. VII, S. 790) mit 1-Amino-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kupferchlorür und entwässertem Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 197554; *C.* 1908 I, 1813). — Findet unter dem Namen Indanthrenrot R als Küpenfarbstoff Verwendung (*Schultz*, *Tab.* No. 830).

**2.7-Bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Bei 2-stdg. Kochen von 2.7-Diamino-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid (NOELTING, WORTMANN, *B.* 39, 641). — Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 350°.

**2.7-Bis-[6-methylamino-anthrachinonyl-(1-amino)-anthrachinon**  $C_{44}H_{30}O_6N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 2.7-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) mit 1-Amino-6-methylamino-anthrachinon (S. 211) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; *C.* 1909 II, 2106). — Die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist gelbrot, in konz. Schwefelsäure grün, bei Gegenwart von Borsäure violett.

#### Triaminoderivate des Anthrachinons.

**1.2.3-Triamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NH_2)_2$ . *B.* Aus 1.3-Dinitro-2-amino-anthrachinon (S. 197) und wäbr. Schwefelammonium oder alkoholisch-alkalischer Zinnoxydlösung (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, *B.* 37, 4438). — Schwarze Nadeln (aus siedendem Nitrobenzol). Ist bei 300° noch nicht geschmolzen. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit roter Farbe.

**1.2.4-Trianilino-anthrachinon**  $C_{22}H_{13}O_2N_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H(NH \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus 1.2.4-Trioxo-anthrachinon (Bd. VIII, S. 509) durch längeres Erhitzen mit Borsäure und Anilin auf 140–150°, schließlich auf 180–185° (BAYER & Co., D. R. P. 151511; C. 1904 I, 1507). — Schwarze Nadeln (aus Anilin oder Pyridin). Schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Anilin, Pyridin oder Chloroform ist blaugrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, beim Erwärmen rot. Gibt eine Sulfonsäure, die Wolle grünlich blauschwarz färbt.

**4-Methylamino-1.5-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{29}H_{25}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 4.8-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) beim Erhitzen mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762). — Grünblau.

**1-Methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{29}H_{25}O_2N_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt 4.5-Dinitro-1-methylamino-anthrachinon (S. 191) oder 4-Nitro-1-methylamino-5-p-toluidino-anthrachinon (S. 209) mit p-Toluidin auf ca. 200°, bis die Schmelze grünblau wird (B. & Co., D. R. P. 165139; C. 1905 II, 1762). — Dunkelblaue Krystalle mit Metallglanz (aus Pyridin + Methylalkohol). Die Lösung in Chloroform und Pyridin ist grünblau. Löst sich in konz. Schwefelsäure bräunlich; die Lösung wird beim Erhitzen violettrot. Die hierbei entstehende Sulfonsäure färbt Wolle grünblau.

**2-Brom-1-amino-4.5-dianilino-anthrachinon**  $C_{28}H_{19}O_2N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) durch Erhitzen mit Anilin, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 151512; C. 1904 I, 1677). — Schwarzes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol; die Lösung in Chloroform oder Anilin ist blau, in konz. Schwefelsäure gelb, in der Wärme rot, auf Zusatz von Borsäure bei 100° blauviolett (B. & Co., D. R. P. 151512). — Gibt bei der Sulfurierung einen blauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 151513; C. 1904 I, 1678).

**2-Brom-1-amino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{28}H_{19}O_2N_3Br = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2.4-Dibrom-5-nitro-1-amino-anthrachinon (S. 190) durch Erhitzen mit p-Toluidin, zweckmäßig unter Zusatz von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 151512; C. 1904 I, 1677). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Pyridin). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Die Lösung in Chloroform ist grünblau, in Anilin blau; löst sich in konz. Schwefelsäure gelb, in der Wärme blaurot, auf Zusatz von Borsäure bei 100° violettblau (B. & Co., D. R. P. 151512). — Gibt bei der Sulfurierung einen grünblauen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 151513; C. 1904 I, 1678).

**8-Nitro-1.4.5-tris-methylamino-anthrachinon**  $C_{17}H_{15}O_4N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CH_3)_3$ . B. Aus 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) oder aus 4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon (S. 210) und Methylamin in Pyridin bei 170–180° (B. & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Bronzeglänzende Krystalle. Die Lösung in Chloroform oder Eisessig ist blaugrün. Löst sich in rauchender Salzsäure violett; die Lösung gibt beim Verdünnen einen braunvioletten Niederschlag.

#### Tetraaminoderivate des Anthrachinons.

**1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_4 = (H_2N)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH_2)_2$ . B. Aus 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 210) mit Natriumsulfidlösung (BAYER & Co., D. R. P. 143804; C. 1903 II, 475; NOELTING, WORTMANN, B. 39, 644). Aus 4.5-Dinitro-1.8-diamino-anthrachinon (S. 215) mit alkal. Zinnchlorürlösung oder mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 143804). Aus 4.8-Dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) mit wäBr. Natriumsulfidlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 156803; C. 1905 I, 313). — Rotbraune Nadeln (aus Alkohol), bronzeglänzende Nadeln (aus Anilin oder Pyridin). F: 332° (N., W.). Sehr wenig löslich in Wasser mit blauer Farbe, die Lösung in Alkohol oder Chloroform ist grünblau, in Eisessig rötlichblau (B. & Co., D. R. P. 143804), in Aceton blau (H. F., D. R. P. 156803). Löst sich in konz. Schwefelsäure fast farblos; die Lösung wird beim Verdünnen rot (B. & Co., D. R. P. 143804). Absorptionsspektrum in wäBrig-essigsaurer Lösung: N., W. — Über Sulfonsäuren des Tetraaminoanthrachinons vgl. H. F., D. R. P. 126804, 127341, 135409; C. 1903 I, 86; II, 1231. Färbt Wolle blau (B. & Co., D. R. P. 143804), tannierte Baumwolle violettstichig blau (N., W.). —  $C_{14}H_{10}O_2N_4 + 2H_2SO_4$ . Nadeln. Unlöslich in Wasser; löst sich auf Zusatz von Mineralsäure mit roter Farbe (N., W.).

**1.4.5.8-Tetrakis-methylamino-anthrachinon**  $C_{19}H_{20}O_2N_4 = (CH_3 \cdot NH)C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH \cdot CH_3)_3$ . B. Aus 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) durch Erhitzen mit einer 10%igen Lösung von Methylamin in Pyridin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Krystallinischer Niederschlag. Die

Lösung in Chloroform oder Eisessig ist blau; die Lösung in rauchender Salzsäure ist schwach weinrot, sie wird beim Verdünnen violett.

**1.4.5.8 - Tetrakis - dimethylamino - anthrachinon**  $C_{22}H_{28}O_2N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_4(CO)_2C_6H_4[N(CH_3)_2]_2$ . B. Aus 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon oder aus 4.8-Dinitro-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon (S. 210) durch Erhitzen mit einer 10%igen Lösung von Dimethylamin in Pyridin auf 150–160° (B. & Co., D. R. P. 136777; *Frdl.* 6, 374; *C.* 1902 II, 1372). — Grünblauer Niederschlag. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln mit rein grünblauer Farbe; die Lösung in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure ist rot und wird auf Zusatz von viel Wasser blau.

**1.4.5 - Triamino - 8 - [2.4 - dinitro - anilino] - anthrachinon**  $C_{20}H_{14}O_6N_6 = (H_2N)_2C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ . B. Bei 4-stdg. Kochen einer Lösung von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit 4 Mol.-Gew. 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol und wasserfreiem Natriumacetat in Alkohol (NOELTING, WORTMANN, *B.* 39, 646). — Grünschimmernde Nadeln (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 340°. Sehr wenig löslich in Eisessig mit grüner Farbe, wird aus der Lösung durch die geringste Menge Wasser gefällt.

**1.5 - Diamino - 4.8 - dianilino - anthrachinon**  $C_{28}H_{20}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Man kocht 10 kg 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 210) mit 100 kg Anilin 4–5 Stdn., bis die rein blau gewordene Schmelze ihre Farbe nicht mehr ändert (BAYER & Co., D. R. P. 125578; *C.* 1901 II, 1188). — Blauschwarzes Pulver. F: oberhalb 360°. Ziemlich leicht löslich in Pyridin, Anilin, Alkohol und Aceton, löslich in Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser, Alkalien und verdünnten Säuren. Die Lösung in Eisessig ist violettblau, die übrigen sind grünblau. Die Lösung in konz. Salzsäure ist violett, die in konz. Schwefelsäure fast farblos. Die schwefelsaure Lösung färbt sich beim Zusatz von Wasser oder beim Erwärmen nach Zusatz von Borsäure violett.

**1.4.5.8 - Tetraanilino - anthrachinon**  $C_{38}H_{28}O_2N_4 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_5)_2$ . B. Beim Kochen von 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) mit Anilin (B. & Co., D. R. P. 127458; *C.* 1902 I, 506). Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) mit Anilin und Borsäure auf 160–170° (B. & Co., D. R. P. 205881; *C.* 1909 I, 881). — Die Lösung in Anilin ist grüngelb, in Chloroform grün; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure gelbgrün, in warmer blaviolett (B. & Co., D. R. P. 127458). — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat eine Sulfonsäure, die ungebeizte Wolle gelbgrün, chromgebeizte grün anfärbt (B. & Co., D. R. P. 127495; *C.* 1902 I, 152).

**1.5 - Diamino - 4.8 - di - p - toluidino - anthrachinon**  $C_{28}H_{24}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 210) mit p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 125578; *C.* 1901 II, 1188). — Liefert beim Erhitzen mit Dimethylsulfat eine Sulfonsäure des 1.5-Bis-methylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinons, die ungebeizte Wolle grün färbt (Höchstes Farb., D. R. P. 174131; *C.* 1906 II, 987).

**1.5-Bis-methylamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{30}H_{28}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(CH_3 \cdot NH)C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt 10 Tle. 4.8-Dibrom-1.5-bis-methylamino-anthrachinon (S. 209) mit 100 Tln. p-Toluidin und 7 Tln. Natriumacetat auf 180–190°, bis die grüne Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* 1905 II, 92; vgl. D. R. P. 163646; *C.* 1905 II, 1761). Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-bis-methylamino-anthrachinon (S. 210) mit 10 Tln. p-Toluidin zum Sieden (B. & Co., D. R. P. 165139; *C.* 1905 II, 1762). Bei mehrstündigem Erhitzen von 4.8-Dinitro-1.5-bis-dimethylamino-anthrachinon (S. 210) mit 10 Tln. p-Toluidin auf 200° (B. & Co., D. R. P. 139581; *C.* 1903 I, 680). — Dunkelgrün glänzende Krystalle. Die Lösung in Chloroform und Eisessig ist grün; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erhitzen violett; die Lösung in konz. Salzsäure ist violett (B. & Co., D. R. P. 139581). Gibt bei der Sulfurierung einen grünen Wollfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 163646; *C.* 1905 II, 1761).

**1.8-Bis-methylamino-4.5-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{30}H_{28}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(CH_3 \cdot NH)C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 4.5-Dibrom-1.8-bis-[methylamino]-anthrachinon durch Erhitzen mit p-Toluidin und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 159129; *C.* 1905 II, 92). — Die nicht näher beschriebene Verbindung gibt bei der Sulfurierung einen grünen Wollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 163646; *C.* 1905 II, 1761).

**1.4.5.8 - Tetra - p - toluidino - anthrachinon**  $C_{42}H_{28}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . B. Man kocht 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 796) so lange mit p-Toluidin, bis die grüne Farbe der Schmelze sich nicht mehr ändert (BAYER & Co., D. R. P. 127458; *C.* 1902 I, 506). Entsteht auch beim Kochen von 4.5-Dichlor-1.8-dinitro-anthrachinon mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 127459; *C.* 1902 I,

550). — Dunkle Krystalle (aus Pyridin). Die Lösung in Anilin ist grün, in Chloroform bläulich-grün; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure grün, in warmer violett (B. & Co., D. R. P. 127458). — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 80–100° eine Sulfonsäure, die ungebeizte sowie chromgebeizte Wolle grün färbt (B. & Co., D. R. P. 127495; C. 1902 I, 152).

**1.4.5.8 - Tetra - [asymm. - m - xylidino] - anthrachinon**  $C_{46}H_{44}O_2N_4 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3[NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2$ . B. Beim Kochen von 4.8-Dichlor-1.5-dinitro-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 127458; C. 1902 I, 506) oder von 4.5-Dichlor-1.8-dinitro-anthrachinon mit asymm. m-Xylidin (B. & Co., D. R. P. 127459; C. 1902 I, 550). — Die Lösung in Anilin ist bläulich grün, in Chloroform grünblau; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure grün, in warmer blaviolett (B. & Co., D. R. P. 127458). — Gibt beim Erwärmen mit Schwefelsäuremonohydrat eine Sulfonsäure, die ungebeizte sowie chromgebeizte Wolle bläulich grün färbt (B. & Co., D. R. P. 127495; C. 1902 I, 152).

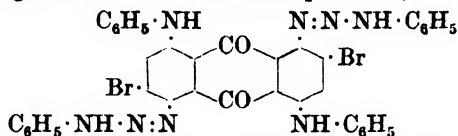
**1.5-Dianilino-4.8-bis-acetamino-anthrachinon**  $C_{30}H_{24}O_4N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(C_6H_5 \cdot NH)C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NH \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man kocht 10 kg 4.8-Dinitro-1.5-bis-acetamino-anthrachinon (S. 210) mit 100 kg Anilin 4 Stdn. (B. & Co., D. R. P. 148767; C. 1904 I, 557). — Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich mit violettblauer Farbe in organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist fast farblos; bei längerem Stehen dieser Lösung tritt Verseifung ein.

**1.4.5.8 - Tetrakis - acetamino - anthrachinon**  $C_{22}H_{20}O_6N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit der 3-fachen Gewichtsmenge Acetanhydrid und ebensoviel Eisessig (NOELTING, WORTMANN, B. 39, 646). — Orangerote Nadeln oder grün schimmernde Krystalle. Schmilzt oberhalb 330°.

**[4.8-Diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure**  $C_{18}H_{12}O_8N_4 = (HO_2C \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen der Lösung von [4.8-Dinitro-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-oxamidsäure (S. 210) in Schwefelnatrium (Höchstler Farb., D. R. P. 158076; C. 1905 I, 634). — Natriumsalz. Bronzeglänzende Blättchen.

**2.6 - Dibrom - 1.4.5.8 - tetraamino - anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_2N_4Br_2 = (H_2N)_2C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br(NH_2)_2$ . B. Aus 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-diamino-anthrachinon (S. 211) mit Kaliumsulfid (SCHOLL, KRIEGER, B. 37, 4684; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148109; C. 1904 I, 230) oder aus dem Ammoniumsalz des 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitro-amino-anthrachinons (Syst. No. 2221) mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade oder mit Phenylhydrazin unter Eiskühlung (SCH., K., B. 37, 4684). — Violette, metallglänzende Nadeln (aus Phenylhydrazin), blaue, würfelförmliche Rhomboeder oder Nadeln (aus mehr als 30 Tln. siedendem Chinolin). Schmilzt bei 360° noch nicht; sehr wenig löslich, außer in Anilin und Chinolin; mit gelbbrauner Farbe in konz. Schwefelsäure löslich (SCH., K.).

**2.6 - Dibrom - 1.5 - diamino - 4.8 - dianilino - anthrachinon**  $C_{38}H_{26}O_2N_4Br_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem Anilin auf Siedetemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121528; C. 1901 II, 77). Durch 5-stdg. Kochen von 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) mit Anilin, neben Azophenin (S. 140) und geringen Mengen der Verbindung  $C_{38}H_{26}O_2N_4Br_2$  nebenstehender Formel (Syst. No. 2238) (SCHOLL, KRIEGER, B. 37, 4687). — Dunkelblaue Krystalle (aus Nitrobenzol). Die Lösung in Anilin ist grünblau, die in Nitrobenzol blaugrün; in konz. Schwefelsäure in der Kälte kaum löslich, bei 100° mit rotvioletter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in reines Blau umschlägt (B. A. S. F., D. R. P. 121528). — Geht beim Rühren mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[4(?)sulfo-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) über (B. A. S. F., D. R. P. 121684; C. 1901 II, 77; SCH., K.).



**2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-di-o-toluidino-anthrachinon**  $C_{28}H_{22}O_2N_4Br_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem o-Toluidin auf Siedetemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121528; C. 1901 II, 77). — Die Lösung in Anilin ist grünblau, die in Nitrobenzol blaugrün. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit schmutzig grüner, bei 100° mit violetter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in lebhaftes Blau umschlägt.

**2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon**  $C_{28}H_{22}O_2N_4Br_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3Br(CO)_2C_6H_3Br(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem p-Toluidin auf Siedetemperatur (B. A. S. F., D. R. P. 121528; C. 1901 II, 77). Bei der Einw. von siedendem



p-Toluidin auf 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-1.5-dinitramino-anthrachinon (Syst. No. 2221) (SCHOLL, KRIEGER, B. 37, 4690). — Blaue Nadelchen (aus 20 Tln. siedendem Benzol). Stahlblaue Krystalle. Die Lösung in Anilin und Nitrobenzol ist grünblau; löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte mit schmutzig gelbbrauner, bei 100° mit violetter Farbe, die bei Zusatz von Borsäure in Grün übergeht (B. A. S. F., D. R. P. 121528). — Wird durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur in das 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Syst. No. 1923) übergeführt (B. A. S. F., D. R. P. 121684; C. 1901 II, 77).

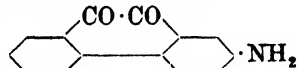
**2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis- $\alpha$ -naphthylamino-anthrachinon**  $C_{34}H_{22}O_2N_4Br_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem  $\alpha$ -Naphthylamin auf Siedetemperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121528; C. 1901 II, 77). — Die Lösung in Anilin ist schmutzig grünblau, die in Nitrobenzol grün. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit brauner, bei 100° mit schmutzig violetter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt.

**2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis- $\beta$ -naphthylamino-anthrachinon**  $C_{34}H_{22}O_2N_4Br_2 = (C_{10}H_7 \cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Erhitzen von 2.4.6.8-Tetrabrom-1.5-diamino-anthrachinon (S. 209) mit überschüssigem  $\beta$ -Naphthylamin auf Siedetemperatur (B. A. S. F., D. R. P. 121528; C. 1901 II, 77). — Die Lösung in Anilin ist grünblau, die in Nitrobenzol blaugrün. In konz. Schwefelsäure in der Kälte mit gelblich oliver, bei 100° mit trüb violetter Farbe löslich, die bei Zusatz von Borsäure in Blau umschlägt.

**2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetrakis-benzamino-anthrachinon**  $C_{44}H_{30}O_2N_4Br_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)_2C_6HBr(CO)_2C_6HBr(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus 2.6-Dibrom-1.4.5.8-tetraamino-anthrachinon (S. 219) und Benzoylchlorid durch 2-stdg. Erhitzen auf 130° (SCHOLL, KRIEGER, B. 37, 4685). — Schwarzbraunes Pulver (aus 27 Tln. siedendem Nitrobenzol).

#### 4. Aminoderivate des Phenanthrenchinons $C_{14}H_8O_2$ (Bd. VII, S. 796).

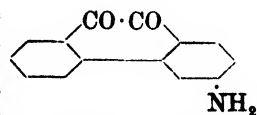
**2-Amino-phenanthrenchinon**  $C_{14}H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 806) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (ANSCHÜTZ, P. MEYER, B. 18, 1943; WERNER, A. 321, 338) oder durch elektrolytische Reduktion (MÖLLER, El. Ch. Z. 10, 223). Durch Oxydation von 2-Amino-9.10-dioxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 817) mit Eisenchlorid in Salzsäure (A. P. MEY.; W., A. 321, 338). — Schwarzviolette Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei 205–210°, erweicht allmählich, ist aber auch bei 320° noch nicht klar geschmolzen (BRASS, FERBER, B. 55 [1922], 549; J. SCHMIDT, SPONN, B. 55 [1922], 1200). Schwer löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol (A. P. MEY.). Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Kochen der Diazoniumsalzlösung in 2-Oxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 346) überführen (A. P. MEY.; W., A. 322, 160).



**5-Nitro-2-amino-phenanthrenchinon**  $C_{14}H_6O_2N_2 = H_2N \cdot C_{14}H_6(NO_2)(:O)_2$ . B. Man verreibt das Hydrochlorid des 5-Nitro-2-amino-9.10-dioxy-phenanthrens (Bd. XIII, S. 817) mit gesättigter Natriumdicarbonatlösung und leitet Luft durch die entstandene Paste (J. SCHMIDT, LEIPPRAND, B. 38, 3735). — Dunkelbraunes Pulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Sehr wenig löslich in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwarzbraun, die Lösung in Natronlauge ist grüngelb.

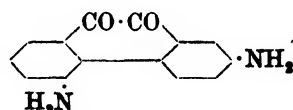
**Diacetylderivat**  $C_{18}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_{14}H_6(NO_2)(:O)_2$ . B. Beim Kochen von 5-Nitro-2-amino-phenanthrenchinon mit Essigsäureanhydrid (J. SCH., L., B. 38, 3735). — Dunkelbraune Nadeln. Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 280°.

**3-Amino-phenanthrenchinon**  $C_{14}H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 806) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des entstandenen, nicht näher beschriebenen 3-Amino-9.10-dioxy-phenanthrens mit Eisenchlorid und Salzsäure (WERNER, A. 321, 338) oder mit Luft (J. SCHMIDT, SÖLL, B. 41, 3694). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf (J. SCH., S.) bei 254° (W., A. 321, 339). — Wird durch Salpetersäure unter gelinden Bedingungen nicht verändert, bei energischer Behandlung in nitrierte Aminodiphenensäuren übergeführt oder unter gleichzeitiger Bildung von Nitroaminophenanthrenchinonen weitgehend zersetzt (J. SCH., S.). Durch Diazotieren in Schwefelsäure oder Salzsäure und Verköchen der Diazoniumsalzlösung entsteht 3-Oxy-phenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 347) (W., A. 322, 139; J. SCH., S.).

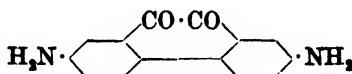


Monoxim  $C_{14}H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_{14}H_7(:O)(:N \cdot OH)$ . B. Aus 2 g 3-Amino-phenanthrenchinon und 1,2 g salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von 1 g Bariumcarbonat bei längerem Kochen (J. SCHMIDT, SÖLL, B. 41, 3694). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

2.5-Diamino-phenanthrenchinon  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.5-Diamino-9.10-dioxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 817) durch Oxydation mit Luft (J. SCHMIDT, KÄMPF, B. 36, 3750). — Schwarze undeutliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei ca. 235°. Sehr leicht löslich in Aceton, ziemlich in Alkohol, Eisessig, Essigester, schwer in Benzol, Chloroform; in konz. Schwefelsäure löslich mit blaugrüner Farbe.



2.7-Diamino-phenanthrenchinon  $C_{14}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 807) durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure (ANSCHÜTZ, MEYER, B. 18, 1944) oder durch elektrolytische Reduktion (MÖLLER, El. Ch. Z. 10, 225). Bei der Oxydation von 2.7-Diamino-9.10-dioxy-phenanthren (Bd. XIII, S. 817) an der Luft, rascher durch Eisenchlorid oder Kaliumdichromat (KLEEMANN, WENSE, B. 18, 2169). — Schwarzviolette Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 310° (A., MEX.).



## 2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_2$ .

1. *Aminoderivat des 2-Phenyl-indandions-(1.3)*  $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_5(:O)_2$  (Bd. VII, S. 808).

2-Anilino-2-phenyl-indandion-(1.3),  $\beta$ -Anilino- $\alpha,\gamma$ -diketo- $\beta$ -phenyl-hydrinden  $C_{21}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei kurzem Erhitzen von 2,5 g  $\beta$ -Chlor- $\alpha,\gamma$ -diketo- $\beta$ -phenyl-hydrinden (Bd. VII, S. 809) mit 1 g Anilin auf dem Wasserbade (NATHANSONN, B. 26, 2580). — Goldglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 210–211°.

2. *Aminoderivate des 2-Methyl-anthrachinons*  $C_{15}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 809).

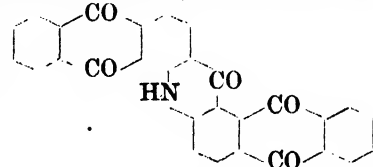
1-Amino-2-methyl-anthrachinon  $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811) mit Zinnoxydalkalilösung (ROXNER, LINX, B. 16, 698) oder mit einer wäßr. Lösung von Natriumsulfid (SCHOLL, B. 40, 1696). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder aus verd. Salzsäure oder durch Sublimation). F: 202° (R., L.). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe (R., L.). — Gibt beim Erhitzen mit Bleidioxid und Ätzkalk einen braunen Küpenfarbstoff (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 208559; C. 1909 I, 1369). Liefert beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 1-Amino-2-methyl- oder 4-Amino-3-methyl-anthron-(9) (S. 117) und beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor im geschlossenen Rohr auf 150° 1-Amino-2-methyl-anthracen-dihydrid-(9.10) (Bd. XII, S. 1334) (R., B. 16, 1632). Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Metallen wie Kupfer, Aluminium einen olivbraunen Küpenfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 205422; C. 1909 I, 601). Liefert bei der Einw. von Chlor in Chloroform (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131402; C. 1902 II, 614) oder von Sulfurylchlorid (B. A. S. F., D. R. P. 158951; C. 1905 I, 842) 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon. Das durch Diazotierung in konz. Schwefelsäure erhaltliche Diazoniumsulfat gibt, in getrocknetem Zustand mit Essigsäureanhydrid und Kupferpulver behandelt, Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(4)] (Bd. VII, S. 904) (SCHOLL, KUNZ, B. 40, 1697; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 184495; C. 1907 II, 434). Dieselbe Verbindung entsteht aus dem Diazoniumsulfat durch Einw. von Kupferchlorür oder -bromür (B. A. S. F., D. R. P. 215006; C. 1909 II, 1906). Durch Eintragen der Diazoniumsalzlösung in kaltes Wasser, Zusatz von Kaliumjodid und Erwärmen entsteht 1-Jod-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811) (SCH.). Beim Verschmelzen von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon mit Schwefel entsteht ein schwefelhaltiger Küpenfarbstoff (G. f. ch. I., D. R. P. 204958; C. 1909 I, 602; vgl. Schults, Tab. No. 868). — Hydrochlorid. Fast weiße Blättchen. Wird durch Wasser zerlegt (R., L.).

1-Methylamino-2-methyl-anthrachinon  $C_{15}H_{11}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1-Nitro-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 811) und Methylamin (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). — Nadeln. F: 114°. Die Lösungen in Chloroform und in Eisessig sind bläulichrot.

**1-[4-Brom-anilino]-2-methyl-anthrachinon**  $C_{21}H_{14}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4Br$ . *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und p-Dibrom-benzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat in siedendem Nitrobenzol, neben N,N'-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin (s. u.) (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* 41, 3876). — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F: 190° (korr.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig und Toluol mit carminroter Farbe, sehr leicht in Chloroform, Pyridin und Nitrobenzol; löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe.

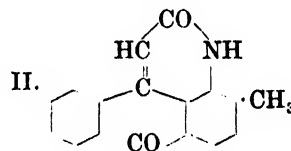
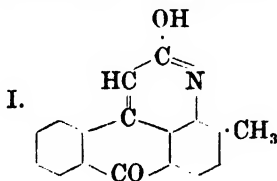
**1-[2-Chlor-4-nitro-anilino]-2-methyl-anthrachinon**  $C_{21}H_{13}O_4N_2Cl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot NO_2$ . *B.* Aus 10 g 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und 3,4-Dichlor-1-nitro-benzol bei Gegenwart von 4 g Natriumacetat und 1 g Kupferacetat in siedendem Nitrobenzol (L., K., *B.* 41, 3877). — Kupferglänzende Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). F: 272—273° (korr.). Leicht löslich in Pyridin und Nitrobenzol mit braungelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit bräunlichgelber Farbe.

**[Anthrachinonyl-(2)]-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin**  $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_4$ . *B.* Aus 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) und 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür und Natriumacetat in Nitrobenzollösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 192436; *C.* 1908 I, 572). — Bei der Einw. von Alkalien, zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln, entsteht ein orange-roter Küpenfarbstoff der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3237).



**1-Acetamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch Acetylierung von 1-Amino-2-methyl-anthrachinon (ROEMER, LINK, *B.* 16, 699). — Hellrote Nadelchen (aus Eisessig). F: 176—177°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig. Unlöslich in kalter Salzsäure; wird durch Kochen mit Salzsäure verseift.

**1-Diacetylamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{19}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212204; *C.* 1909 II, 667). — F: 203—206°. — Gibt beim Erhitzen auf 210° Methylanthrapyridon (Formel I bezw. II) (Syst. No. 3239).



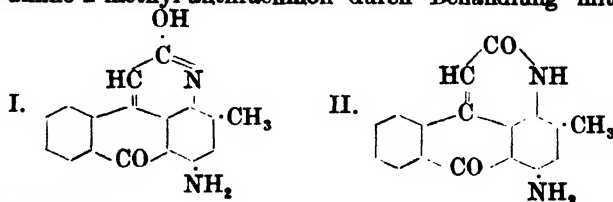
**1-Benzamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{22}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

**N,N'-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-4-nitro-phenylendiamin-(1.2)**  $C_{28}H_{20}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_4$ . *B.* Aus 1-[2-Chlor-4-nitro-anilino]-2-methyl-anthrachinon und 1-Amino-2-methyl-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer im geschlossenen Rohr bei 250° (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* 41, 3877). — Fast unlöslich in allen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

**N,N'-Bis-[2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-p-phenylendiamin**  $C_{30}H_{24}O_4N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_4$ . *B.* Neben 1-[4-Brom-anilino]-2-methyl-anthrachinon (s. o.) aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon und p-Dibrom-benzol bei Gegenwart von Kupferacetat und Kaliumcarbonat in siedendem Nitrobenzol (LAUBÉ, KÖNIG, *B.* 41, 3876). — Schwarzes Pulver (aus Toluol). Unlöslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Toluol mit carminroter Farbe, sehr leicht löslich in Chloroform mit violetter Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe.

**4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Chlor in Chloroform (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131402; *C.* 1902 II, 614) oder durch Sulfurylchlorid (B. A. S. F., D. R. P. 158951; *C.* 1905 I, 842). — Rote Nadeln (aus Eisessig), braunrote Blättchen (aus Nitrobenzol). Backt bei 245° etwas zusammen, schmilzt bei 255—256° (B. A. S. F., D. R. P. 131402). Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in kaltem Eisessig; in konz. Schwefelsäure braungelb löslich (B. A. S. F., D. R. P. 158951). — Bei der Einw. von Salpeterschwefelsäure entsteht ein Nitramin, das bei der Behandlung mit Phenolen oder aromatischen Aminen [4-Chlor-2-methyl-anthrachinonyl-(1)]-[4-amino-3-methyl-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 223) gibt (B. A. S. F., D. R. P. 176956; *C.* 1906 II, 1795).

**4-Chlor-1-acetamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{17}H_{11}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in konz. Schwefelsäure oder mit Eisessig in rauchender Schwefelsäure (B. A. S. F., D. R. P. 211958; C. 1909 II, 765). — Beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck entsteht das Amino-methyl-anthrapyridon der Formel I bezw. II (Syst. No. 3428) (B. A. S. F., D. R. P. 217395; *Fröll.* 9, 772; C. 1910 I, 395).



**4-Chlor-1-benzamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{23}H_{14}O_2NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb, die in konz. Schwefelsäure gelbrot.

**4-Brom-1-amino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CH_3) \cdot NH_2$ . So formuliert von EDER, MANOUKIAN (*Helv. chim. Acta* 9 [1926], 53). *B.* Aus 1-Amino-2-methyl-anthrachinon durch Einw. von Brom und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131402; C. 1902 II, 614). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 245—246° (E., M., *Helv. chim. Acta* 9 [1926], 53 Anm. 1).

**4-Brom-1-methylamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{12}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6HBr(CH_3) \cdot NH \cdot CH_3$ . So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung der I. G. Farbenindustrie A.-G. — *B.* Durch Bromieren von 1-Methylamino-2-methyl-anthrachinon (S. 221) (vgl. BAYER & Co., D. R. P. 159129; C. 1905 II, 92). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin auf 180—190° entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-2-methyl-anthrachinon (s. u.) (B. & Co., D. R. P. 159129).

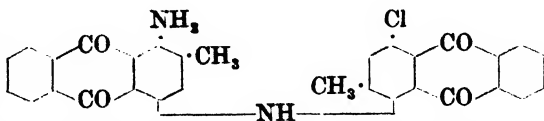
**1-Chlor-x-amino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot C_{14}H_5O_2Cl \cdot NH_2$ . *B.* Aus 1-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 810) durch Nitrieren und Reduktion der entstandenen Mononitroverbindung mit Natriumsulfid (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 205218; C. 1909 I, 603). — F: 166°. — Verwendung zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen: G. f. ch. I.

**3-Chlor-x-amino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{10}O_2NCl = CH_3 \cdot C_{14}H_5O_2Cl \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3-Chlor-2-methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 810) durch Nitrieren und Reduzieren der entstandenen Mononitroverbindung mit Natriumsulfid (G. f. ch. I., D. R. P. 205218; C. 1909 I, 603). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200°. — Verwendung zur Darstellung von schwefelhaltigen Küpenfarbstoffen: G. f. ch. I.

**1,3-Diamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(NH_2)_2$ . *B.* Man führt 2-p-Toluy-benzoesäure (Bd. X, S. 759) durch Nitrieren und Reduktion der entstandenen Dinitroverbindung in 2-[3,5-Diamino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure über und behandelt diese mit siedendem Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; C. 1909 I, 475). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). F: 273—276°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelblich.

**1-Methylamino-4-p-toluidino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{23}H_{20}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)(NH \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Brom-1-methylamino-2-methyl-anthrachinon (s. o.) durch Erhitzen mit p-Toluidin auf 180—190° (BAYER & Co., D. R. P. 159129; C. 1905 II, 92). — Krystalle (aus Methylalkohol). Die Lösung in Pyridin ist grünblau, die in Eisessig blau.

**[4-Chlor-2-methyl-anthrachino-nyl-(1)]-[4-amino-3-methyl-anthrachino-nyl-(1)]-amin**  $C_{23}H_{19}O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-1-amino-2-methyl-anthrachinon (S. 222) durch Einw. von Salpeterschwefelsäure



und Behandlung des entstehenden Nitramins mit aromatischen Aminen oder mit Phenolen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 176956; C. 1906 II, 1795). — Dunkelblaue Krystallfitter (aus Naphthalin). Schwer löslich in Xylol mit rotvioletter Farbe, etwas leichter löslich in Nitrobenzol und Anilin mit blauer Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotviolett, die in rauchender Schwefelsäure grün. In Alkali unlöslich.

**1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CO) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH_2$ . *B.* Man behandelt 2-Methyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 809) mit einem Gemisch von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, extrahiert die isomeren Dinitro-2-methyl-anthrachinone mit Eisessig, Alkohol usw. und reduziert das unlösliche 1.5-Dinitro-2-methyl-anthrachinon mit Natriumsulfid (B. A. S. F., D. R. P. 131402; *C.* 1902 II, 614; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 131873; *C.* 1902 I, 1428). — Verwendung von N-Arylderivaten des 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinons zur Darstellung von Farbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 131873.

**1.5 - Bis - benzamino - 2 - methyl - anthrachinon**  $C_{25}H_{21}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; *C.* 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist gelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rot.

**x.x.x-Trichlor-1.5-diamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_8O_2N_2Cl_3$ . *B.* Man behandelt 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon, suspendiert in Chloroform, mit Chlor (B. A. S. F., D. R. P. 131402; *C.* 1902 II, 614). — Rote Krystalle, die bei 300° noch nicht schmelzen.

**x.x.x-Tribrom-1.5-diamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_8O_2N_2Br_3$ . *B.* Man behandelt 1.5-Diamino-2-methyl-anthrachinon, suspendiert in Eisessig, mit Brom (B. A. S. F., D. R. P. 131402; *C.* 1902 II, 614). — Dunkelrote Nadeln (aus Nitrobenzol), die bei 300° noch nicht schmelzen.

**1.3.x-Triamino-2-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{11}O_2N_3$ . *B.* Aus 3'.5'.x-Triamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Erhitzen für sich oder mit Säuren, Salzlösungen oder Nitrobenzol (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* 1909 I, 475). — Gelbrote Nadeln. Schmilzt oberhalb 300°. Ziemlich löslich in hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Nitrobenzol, sehr wenig in niedrigsiedenden Lösungsmitteln; löst sich in konz. Schwefelsäure fast farblos; die Lösung wird beim Erhitzen nach Zusatz von Borsäure rötlich.

### 3. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{12}O_2$ .

**1. Aminoderivat des 5-Methyl-2-phenyl-indandions-(1.3)**  $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(:O)_2 \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 813).

**2-Anilino-5-methyl-2-phenyl-indandion-(1.3), 2-Anilino-1.8-diketo-5-methyl-2-phenyl-hydrinden**  $C_{22}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot \text{Cyclohexadien} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Brom-5-methyl-2-phenyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 814) mit wenig überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade (BLANK, *B.* 29, 2380). — Goldgelbe Nadeln. F: 169°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, in kaltem Chloroform und Aceton, schwer in warmem Äther.

**2. Aminoderivat des 2-m-Tolyl-indandions-(1.3)**  $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(:O)_2$  (Bd. VII, S. 814).

**2-Anilino-2-m-tolyl-indandion-(1.3),  $\beta$ -Anilino- $\alpha,\gamma$ -diketo- $\beta$ -m-tolyl-hydrinden**  $C_{22}H_{17}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix} > C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Kochen von 2-Chlor- oder 2-Brom-2-m-tolyl-indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 814) mit Anilin (BRAUN, *B.* 28, 1390). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171°.

**3. Aminoderivat des 1.2(?) - Dimethyl - anthrachinons**  $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 814).

**5.8 - Dianilino - 1.2(?) - dimethyl - anthrachinon**  $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2 \cdot C_6H_3(CO)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.2(?) - dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 814) mit Anilin in Gegenwart von Borsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, *Soc.* 95, 1315). — Dunkelblaue Krystalle (aus Xylol). Leicht löslich in Benzol, Xylol, Nitrobenzol. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

**4. Aminoderivat des 1.3 - Dimethyl - anthrachinons**  $C_{16}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 815).

**5.8 - Dianilino - 1.3 - dimethyl - anthrachinon**  $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2 \cdot C_6H_3(CO)_2 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Beim Kochen von 5.8-Dichlor-1.3-dimethyl-anthrachinon

<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von EDER, WIDMER, BÜTLE (Helv. chim. Acta 7, 344) und von LOCHER, FIERZ (Helv. chim. Acta 10, 648).

(Bd. VII, S. 815) mit Anilin in Gegenwart von Borsäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1317). — Dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

5. *Aminoderivat des 1.4-Dimethyl-anthrachinons*  $C_{18}H_{12}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 815).

5.8-Dianilino-1.4-dimethyl-anthrachinon  $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(CH_3)_2$ . B. Man kocht 5.8-Dichlor-1.4-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 815) mit Anilin in Gegenwart von Borsäure (H., N., W., *Soc.* **95**, 1319). — Dunkelblaue Nadeln (aus Xylol). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün.

6. *Aminoderivate des 2.6-Dimethyl-anthrachinons*  $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 815).

1.5-Diamino-2.6-dimethyl-anthrachinon  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus 1.5-Dinitro-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 816) mit siedender Natriumsulfidlösung (SEER, *M.* **32**, 160). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). F: 255—256°. — Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid entsteht 1.5-Dijod-2.6-dimethyl-anthrachinon (Bd. VII, S. 816). Gibt mit 1-Jod-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol 1.5-Bis-[anthrachinonyl-(1-amino)-2.6-dimethyl-anthrachinon (s. u.).

1.5-Bis-[anthrachinonyl-(1-amino)-2.6-dimethyl-anthrachinon]  $C_{44}H_{36}O_6N_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_2(CH_3)(CO)_2C_6H_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 1.5-Diamino-2.6-dimethyl-anthrachinon (s. o.) mit 1-Jod-anthrachinon in Gegenwart von Natriumacetat und Kupferchlorür in siedendem Nitrobenzol (SEER, *M.* **32**, 162). — Rote Nadelchen (aus Chinolin). Sehr wenig löslich in Nitrobenzol, etwas leichter in Chinolin. In konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löslich. — Gibt mit der alkal. Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  eine dunkelbraune Küpe.

7. *Aminoderivat des 2.7-Dimethyl-anthrachinons*<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2 \cdot CH_3$  (Bd. VII, S. 816).

x.x-Diamino-2.7-dimethyl-anthrachinon  $C_{16}H_{14}O_2N_2 = (CH_3)_2C_6H_2O_2(NH_2)_2$ . B. Durch Reduktion des x.x-Dinitro-2.7-dimethyl-anthrachinons (Bd. VII, S. 816) mit Zinnchlorür und Kalilauge (LAVAUZ, *A. ch.* [8] **21**, 133). — Granatrot. F: 208—209°.

#### 4. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{17}H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivate des  $\alpha$ -Benzal- $\alpha$ -benzoyl-acetons*  $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 816).

$\alpha$ -[4-Dimethylamino-benzal]- $\alpha$ -benzoyl-aceton  $C_{19}H_{18}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Benzoylacetone (Bd. VII, S. 680) unter Zusatz von Piperidin bei 160° (SACHS, STEINERT, *B.* **37**, 1744). — Gelbe Prismen (aus Essigester). F: 184°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzal]- $\alpha$ -benzoyl-aceton, [ $\alpha$ -Anilino-benzal]-acetyl-benzoylmethan  $C_{23}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu den Artikel Acetyldibenzoylmethan-monoanil, Bd. XII, S. 213.

2. *Aminoderivat des  $\alpha,\alpha$ -Dibenzoyl-propylens*  $C_{17}H_{14}O_2 = (C_6H_5 \cdot CO)_2C : CH \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Anilino- $\alpha,\alpha$ -dibenzoyl- $\alpha$ -propylen  $C_{23}H_{18}O_2N = (C_6H_5 \cdot CO)_2C : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu den Artikel Acetyldibenzoylmethan-monoanil, Bd. XII, S. 213.

3. *Aminoderivat des 1.2.4-Trimethyl-anthrachinons*  $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(CH_3)_2$  (Bd. VII, S. 817).

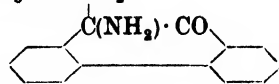
x-Amino-1.2.4-trimethyl-anthrachinon  $C_{17}H_{15}O_2N = (CH_3)_3C_6H_3O_2 \cdot NH_2$ . B. Bei 2-stdg. Kochen einer Lösung von  $\beta$ -[Nitro-1.2.4-trimethyl-anthrachinon] (Bd. VII, S. 818) in Eisessig mit Zinn und zeitweiligem Zusatz von rauchender Salzsäure (ELBS, *J. pr.* [2] **41**, 138). — Rote krystallinische Masse (aus Alkohol durch Wasser). F: 154—155°. Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in dunkelroten Nadeln. Unlöslich in Petroläther, kaum löslich in Äther, ziemlich leicht in Alkohol und Benzol.

<sup>1)</sup> Diese Konstitution der Bd. VII [1925], S. 816 auf Grund der damals vorliegenden Literaturangaben als 1.6- oder 1.7-Dimethyl-anthrachinon bezeichneten Verbindung wurde von der I. G. Farbenindustrie A.-G., C. 1928 II, 1821 und von DIELS, ALDER, *B.* **62** [1929], 2368 bewiesen.



4. **Aminoderivat des ms-Acetonyl-phenanthrons**  $C_{17}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_9O$ .

**ms-Amino-ms-acetonyl-phenanthron**  $C_{17}H_{15}O_2N$ , s.  $CH_3 \cdot CO \cdot CH_2$ , nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JAPP, MELDRUM, Soc. 75, 1032. — B. Beim Schütteln eines Gemenges aus 50 g Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796), 60 g Aceton und 40 ccm konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JAPP, STREATFIELD, Soc. 41, 270). Beim Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Acetonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 355) (J., Str.). — Rhombenförmige Tafeln (aus ammoniakhaltigem Aceton). Bräunt sich bei  $120^\circ$  und schmilzt unter Zersetzung gegen  $130^\circ$  (J., Str.). Zersetzt sich beim Erwärmen mit Alkohol (J., Str.). Löst sich leicht in konz. Salzsäure; die Lösung färbt sich rasch grün und scheidet beim Stehen einen dunkelindigoblauen Niederschlag aus; filtriert man den Niederschlag ab, gibt zum Filtrat Wasser und läßt stehen, so fällt Acetonphenanthrenchinon aus (J., Str.). Auch Ameisensäure und konz. Oxalsäurelösung bewirken Bildung von Acetonphenanthrenchinon, ohne daß die blaue Verbindung entsteht (J., Str.). Essigsäure fällt ebenfalls Acetonphenanthrenchinon, aber gleichzeitig wird viel Phenanthrenchinon gebildet (J., Str.).



## k) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_{16}H_{10}O_2$ .

1. **Aminoderivate des 2-Phenyl-naphthochinons - (1.4)**  $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_{10}H_5(O)_2$  (Bd. VII, S. 822).

**3-Amino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot C \cdot NH_2 \end{matrix}$ . B. Beim

Stehen einer mit Ammoniak versetzten alkoh. Lösung von 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 822) (ZINCKE, BREUER, A. 226, 38; vgl. Z., A. 240, 141). — Rote Blätter (aus Alkohol). F:  $173,5-174^\circ$ ; sublimiert unzersetzt; wenig löslich in kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform (Z., B.). Kaum löslich in wäßr. Natronlauge; löst sich unzersetzt in konz. Schwefelsäure und heißer konz. Salzsäure (Z., B.). — Wird beim Kochen mit Natronlauge sowie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $140-150^\circ$  in Ammoniak und 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 356) zersetzt (Z., B.). Über Einw. von Essigsäureanhydrid vgl. Z., B., A. 226, 39; Z., A. 240, 141.

Verbindung  $C_{32}H_{22}O_5$ . B. Beim Erhitzen von 3-Amino- oder 3-Methylamino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) mit wäßriger schwefliger Säure auf  $130-140^\circ$  (ZINCKE, BREUER, A. 226, 42). — Stahlblaue Nadeln (aus Benzol). F:  $186-187^\circ$ . Löslich in Alkohol. Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4).

**3-Methylamino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot C \cdot NH \cdot CH_3 \end{matrix}$ .

B. Durch Vermischen des 2-Phenyl-naphthochinons-(1.4) mit Methylaminlösung und etwas Natron; man reinigt durch Lösen in konz. Salzsäure, Fällern mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol (ZINCKE, BREUER, A. 226, 39; vgl. Z., A. 240, 141). — Tiefrote Blätter. Schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Benzol; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salzsäure mit roter Farbe (Z., B.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkalien in 3-Oxy-2-phenyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 356) und Methylamin (Z., B.).

**3-Anilino-2-phenyl-naphthochinon-(1.4)**  $C_{22}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot C \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ . B.

Aus 2-Phenyl-naphthochinon-(1.4) und Anilin bei Gegenwart von Alkali (Z., B., A. 226, 40; vgl. Z., A. 240, 141). — Dunkelrote Blättchen (aus Alkohol). F:  $158-158,5^\circ$ ; schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol; in konz. Schwefelsäure unzersetzt mit tiefvioletter Farbe löslich (Z., B.).

2. **Aminoderivate des 2-Benzal-indandions - (1.3)**  $C_{16}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C_6H_4(O)_2$  (Bd. VII, S. 823).

**2-[4-Amino-benzal]-indandion-(1.3)**,  $\alpha\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[4-amino-benzal]-hydrinden  $C_{16}H_{11}O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{matrix} > C : CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus Indandion-(1.3) (Bd. VII, S. 694) und 4-Amino-benzaldehyd (S. 29) durch Kochen in Alkohol oder durch Zusammenschmelzen

(NOELTING, BLUM, B. 34, 2468). — Blau schimmernde Blättchen (aus Alkohol). F: 247° (Zers.). Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle lebhaft goldgelb.

**2-[4-Dimethylamino-benzal]-indandion-(1.3),  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[4-dimethylamino-benzal]-hydrinden**  $C_{18}H_{15}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C:CH \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Indandion-(1.3) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd durch Kochen in Alkohol oder Erhitzen für sich auf 150° (N., B., B. 34, 2467). — Stahlblaue Krystalle (aus viel Alkohol); zinnoberfarbige Drusen (aus Benzol). F: 99°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, leicht in heißem Eisessig; löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe. Färbt Wolle, Seide und tannierte Baumwolle lebhaft rot.

**2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzal]-indandion-(1.3),  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[3-nitro-4-dimethylamino-benzal]-hydrinden**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} C:CH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Indandion-(1.3) und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 39) durch Kochen in Alkohol oder durch Zusammenschmelzen (N., B., B. 34, 2468). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 221°.

## 2. Aminoderivate des 1.3-Diphenyl-cyclopenten-(3)-dions-(2.5) $C_{17}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_5H_2(:O)_2$ .

**4-Amino-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot C(C_6H_5) \end{smallmatrix} C \cdot NH_2$  ist desmotrop mit dem 4-Imid des 1.3-Diphenyl-cyclopentantriens-(2.4.5), Bd. VII, S. 875.

**4-Anilino-1.3-diphenyl-cyclopenten-(3)-dion-(2.5)**  $C_{23}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OC} \cdot C(C_6H_5) \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit dem 4-Anil des 1.3-Diphenyl-cyclopentantriens-(2.4.5), Bd. XII, S. 213.

## 1) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_2$ .

### 1. Aminoderivat des 2.6-Diphenyl-p-chinons $C_{18}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_6H_2(:O)_2$ (Bd. VII, S. 825).

**3-Anilino-2.6-diphenyl-p-chinon**  $C_{24}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH} \text{---} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot C(C_6H_5) \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Man erwärmt eine Lösung von 0,4 g 2.6-Diphenyl-p-chinon (Bd. VII, S. 825) und 0,5 g Anilin in 20 ccm Alkohol 3 Stdn. auf dem Wasserbade (BORSCH, A. 312, 231). — Dunkelrotes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 167°.

### 2. Aminoderivate des 2-Benzhydryl-p-chinons $C_{19}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_2(:O)_2$ .

**5-Benzamino-2-benzhydryl-p-chinon**  $C_{26}H_{19}O_3N = (C_6H_5)_2CH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei vorsichtigem Zutropfen einer mit 20 g Eisessig verd. Lösung von 4 g Chromsäure in 4 g Wasser zu einer heißen Lösung von 4 g 3.4-Bis-benzamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 274) in 100 g Eisessig auf dem Wasserbade (THOMAE, J. pr. [2] 71, 572). — Gelbe Nadeln. F: 163°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol, Äther, Ligroin. Kaliumhydroxyd gibt selbst in einer ganz verd. alkoh. Lösung eine unbeständige violette Farbenreaktion.

**2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-p-chinon-monoxim bzw. 5 oder 6-Nitroso-4.4'-bis-dimethylamino-2 oder 3-oxy-triphenylmethan, 4-Nitroso-2 oder 3-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-phenol**  $C_{23}H_{25}O_3N_3 = HO \cdot N: C_6H_4(:O) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$  bzw.  $ON \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . B. Durch 12-stdg. Erhitzen von Chinonoxim (bzw. p-Nitroso-phenol, Bd. VII, S. 622) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KLOPPER, B. 32, 2153). — Gelbe Prismen (aus absol. Alkohol). F: 217°. Die Lösung in verd. Säuren ist orangegelb, die in Alkohol goldgelb, nach Zusatz von alkoh. Kalilauge hellgelb.

m) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-26}O_2$ .1. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen  $C_{18}H_{10}O_2$ .

1. *Aminoderivate des  $\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[inden-(1)-yliden-(3)]-hydrindens*  $C_{18}H_{10}O_2$ .

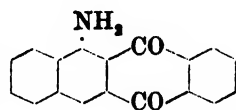
$\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[1-p-toluidino-inden-(1)-yliden-(3)]-hydrinden  $C_{25}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ CH & \end{smallmatrix} > C : C \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ CO & \end{smallmatrix} > C_6H_4$  ist desmotrop mit [Anhydro-bis-( $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden)]-mono-p-tolyimid, Bindon-mono-p-tolyimid, Bd. XII, S. 915.

$\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[1-(2.4.5-trimethyl-anilino)-inden-(1)-yliden-(3)]-hydrinden  $C_{27}H_{21}O_2N = (CH_3)_3C_6H_3 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ CH & \end{smallmatrix} > C : C \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ CO & \end{smallmatrix} > C_6H_4$  ist desmotrop mit [Anhydro-bis-( $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden)]-mono-[2.4.5-trimethyl-anil], Bindon-mono-[2.4.5-trimethyl-anil], Bd. XII, S. 1153.

$\alpha,\gamma$ -Diketo- $\beta$ -[1- $\beta$ -naphthylamino-inden-(1)-yliden-(3)]-hydrinden  $C_{28}H_{17}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ CH & \end{smallmatrix} > C : C \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ CO & \end{smallmatrix} > C_6H_4$  ist desmotrop mit [Anhydro-bis-( $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden)]-mono- $\beta$ -naphthylimid, Bindon-mono- $\beta$ -naphthylimid, Bd. XII, S. 1283.

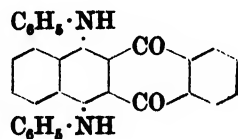
2. *Aminoderivate des Naphthacenchinons*  $C_{18}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CO)_2C_6H_4$  (Bd. VII, S. 826).

**9-Amino-naphthacenchinon**<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 9-Oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) mit konz. Ammoniak bei 200° unter Druck oder bei der Einw. von trockenem Ammoniak bei 200–300° (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, Soc. 91, 415). — Tiefbraune Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 290–292°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit blauroter Farbe.



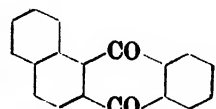
**9-Anilino-naphthacenchinon**<sup>1)</sup>  $C_{24}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \begin{smallmatrix} & CO \\ & \diagup \quad \diagdown \\ & CO \end{smallmatrix} > C_6H_4$ . B. Aus 9-Chlor-naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) beim Kochen mit Anilin (ORCHARDSON, WEIZMANN, Soc. 89, 118). — Rote Blättchen. F: 245°. Liefert mit Schwefelsäure eine fluoreszierende Lösung.

**9.10-Dianilino-naphthacenchinon**<sup>1)</sup>  $C_{30}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 9.10-Dichlor-naphthacenchinon (Bd. VII, S. 826) mit Anilin auf ca. 180° (GABRIEL, LEUPOLD, B. 31, 1282). — Braune kupferglänzende Blättchen (aus Eisessig), die im durchfallenden Lichte grauviolett erscheinen. F: gegen 245°.



3. *Aminoderivat des Chrysochinons*  $C_{18}H_{10}O_2$ , s. nebenstehende Formel (Bd. VII, S. 827).

**$\alpha$ -Amino-chrysochinon**  $C_{18}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_6O_2$ . B. Entsteht intermediär bei der Reduktion von Nitrochrysochinon (Bd. VII, S. 828) in essigsaurer Lösung mit Zinn und Salzsäure (ABEGG, B. 24, 954). Das nicht rein erhaltene Hydrojodid entsteht durch Autoxydation des unbeständigen jodwasserstoffsäuren Aminochrysohydrochinons an der Luft, welches bei kurzem Kochen des Nitrochrysochinons mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,7) und rotem Phosphor entsteht (A.). —  $2C_{18}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ .

2. Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen  $C_{20}H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivate des 1.2-Dibenzoyl-benzols*  $C_{20}H_{14}O_2 = C_6H_4(CO \cdot C_6H_5)_2$  (Bd. VII, S. 828).

**1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol**  $C_{24}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4[CO \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, A. ch. [8] 19, 314, 318, 344. — B. Man oxydiert 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan (Syst. No. 2641) oder dessen Dimeres in verd. Mineralsäuren mit Kaliumdichromat- oder besser mit Eisenchlorid-Lösung (HALLER,

<sup>1)</sup> Besifering der vom Namen „Naphthacenchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

GUYOT, *C. r.* 125, 287; *Bl.* [3] 25, 320; *A. ch.* [8] 19, 322, 324). Durch Einwirkung von Chloranil auf 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon (S. 124) in Benzol in Gegenwart von etwas wäbr. Alkohol (G., PIGNET, *C. r.* 146, 986; G., HALLER, *A. ch.* [8] 19, 341). — Bläßgelbe Prismen. *F.*: 207° (G., P.; HALLER, Privatmitteilung). Leicht löslich in Chloroform und Nitrobenzol, schwer in Alkohol, Äther, Benzol und Toluol (H., G., *C. r.* 125, 287; *Bl.* [3] 25, 320). Löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit fuchsinroter Farbe, die beim Eingießen der Lösung in viel kaltes Wasser indigoblau wird und sich dann entfärbt (H., G., *C. r.* 125, 287; *Bl.* [3] 25, 321; *A. ch.* [8] 19, 342). Auch die salzsaure Lösung ist intensiv indigoblau; sie entfärbt sich jedoch leicht unter Abscheidung der Base (H., G., *C. r.* 125, 288; *Bl.* [3] 25, 322; *A. ch.* [8] 19, 322). — Wird durch Natriumamalgam zu 1.2-Bis-[4-dimethylamino- $\alpha$ -oxy-benzyl]-benzol (Bd. XIII, S. 822) reduziert (G., P.; G., H., *A. ch.* [8] 19, 350). Liefert bei der Kalischmelze 2 Mol. 4-Dimethylamino-benzoesäure (G., H., *A. ch.* [8] 19, 346). Bildet mit Hydrazin 1.4-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalazin (Syst. No. 3757) (G., P.; G., H., *A. ch.* [8] 19, 347). Reagiert mit 2 Mol. Hydroxylamin unter Bildung eines Dioxims (s. u.), aber mit nur 1 Mol. Phenylhydrazin unter Bildung eines Hydrazons (Syst. No. 2064) (G., P.; G., H., *A. ch.* [8] 19, 349). Vereinigt sich unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure oder von Phosphoroxychlorid mit je 1 Mol. Benzol, Toluol oder Anisol zu Verbindungen der Formel  $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{OH})(\text{R})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$  (H., G., *C. r.* 137, 607; G., STÄHLING, *C. r.* 138, 211; *Bl.* [3] 33, 1152; H., G., *A. ch.* [8] 19, 343; H., Privatmitteilung). Die Kondensation mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid führt zur Bildung von Phthalgrün (S. 246) (H., G., *C.* 1903 I, 85; *C. r.* 137, 608). — Zinkchloriddoppelsalz. Bronzeglänzende Nadeln (H., G., *C. r.* 125, 288; *Bl.* [3] 25, 322; *A. ch.* [8] 19, 322).

Dioxim  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_4[\text{C}(\text{N}\cdot\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . *B.* Aus 1.2-Bis-[4-(dimethylamino)-benzoyl]-benzol (S. 228), gelöst in Methylalkohol, mit einer alkoh. Hydroxylaminlösung (GUYOT, PIGNET, *C. r.* 146, 986; G., HALLER, *A. ch.* [8] 19, 349). — Krystalle. *F.*: 230° (Zers.).

1-[4-Dimethylamino-benzoyl]-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzol  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus 4'-Diäthylamino-2-[4-dimethylamino-benzyl]-benzophenon (S. 124) durch Oxydation mit Chloranil (GUYOT, PIGNET, *C. r.* 146, 987; G., HALLER, *A. ch.* [8] 19, 347). — *F.*: 110°.

2. **Aminoderivate des 1.3-Dibenzoyl-benzols**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$  (Bd. VII, S. 829).

4-Amino-1.3-dibenzoyl-benzol, Aminoisophthalophenon  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Man erhitzt 1 Mol.-Gew. Anilin mit 3 Mol.-Gew. Benzoylchlorid auf 220–230° und hydrolysiert das so gebildete 4-Benzamino-1.3-dibenzoyl-benzol mit alkoh. Salzsäure (CHATTAWAY, LEWIS, *Soc.* 85, 1664). — Gelbe Platten (aus Chloroform). *F.*: 138°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform.

Acetylderivat  $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Amino-1.3-dibenzoyl-benzol mit Essigsäureanhydrid (CH., L., *Soc.* 85, 1665). — Bläßgelbe Platten. *F.*: 131°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform.

Benzoylderivat  $\text{C}_{27}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ . *B.* Aus 4-Amino-1.3-dibenzoyl-benzol und Benzoylchlorid durch Erhitzen auf dem Wasserbade, zuletzt unter Zusatz verdünnter Kaliumdicarbonatlösung (CH., L., *Soc.* 85, 1665). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Amino-1.3-dibenzoylbenzol. — Farblose Platten (aus Alkohol). *F.*: 156°.

$\alpha$ -x-Diamino-[1.3-dibenzoyl-benzol],  $\alpha$ -Diaminoisophthalophenon  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Dinitroisophthalophenon (Bd. VII, S. 829) mit Zinn und Essigsäure (ADOR, *B.* 13, 322).

$\beta$ -x-Diamino-[1.3-dibenzoyl-benzol],  $\beta$ -Diaminoisophthalophenon  $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2$ . *B.* Aus  $\beta$ -Dinitroisophthalophenon (Bd. VII, S. 829) durch Zinn und Essigsäure (A., *B.* 13, 322). — Amorph. Fängt bei 70° an, sich zu zersetzen. Löslich in Alkohol und Essigsäure.

3. **Aminoderivate eines Dibenzoyl-benzols mit unbekannter Stellung der Benzoylgruppen**  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ .

x.x'-x''-Tris-dimethylamino-[x.x-dibenzoyl-benzol]  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2]_2$ . Die früher von MICHLER (*B.* 9, 717, 718; MICHLER, DUPERTUIS, *B.* 9, 1899, 1900) so formulierte Verbindung ist als N.N'-Dimethyl-N.N'-diphenyl-harnstoff erkannt und als solcher Bd. XII, S. 418 eingeordnet worden.

x.x'-x''-Tris-diäthylamino-[x.x-dibenzoyl-benzol]  $\text{C}_{32}\text{H}_{44}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4[\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_2$ . Die von MICHLER, GRADMANN (*B.* 9, 1913) so formulierte Verbindung ist wahrscheinlich identisch mit N.N'-Diäthyl-N.N'-diphenyl-harnstoff, Bd. XII, S. 422.

**3. Aminoderivate des  $\alpha$ -Benzhydryl- $\alpha$ -benzoyl-acetons**  $C_{23}H_{20}O_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5)_2$  (Bd. VII, S. 831).

$\alpha$ -[4-Dimethylamino-benzhydryl]- $\alpha$ -benzoyl-aceton  $C_{25}H_{25}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Zur Konstitution vgl. Fosse, *Bl.* [4] 3, 1079. — *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) und Benzoylacetone (Bd. VII, S. 680) (F., *C. r.* 145, 1291). — Blaß schwefelgelbe Krystalle. F: 157–158° (F., *C. r.* 145, 1291).

$\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]- $\alpha$ -benzoyl-aceton  $C_{27}H_{30}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Zur Konstitution vgl. F., *C. r.* 146, 1042, 1277; *A. ch.* [8] 18, 419. — *B.* Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Benzoylacetone, am besten in Gegenwart einiger Tropfen Eisessig auf dem Wasserbade (F., *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 406, 540). — Krystalle. F: 159–160° (unkorr.); schwer löslich in siedendem Alkohol, leichter in Benzol (F., *A. ch.* [8] 18, 549). — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl-aceton (S. 111) und Benzoesäure, sowie gleichzeitig in  $\omega$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124) und Essigsäure gespalten (F., *C. r.* 146, 1042; *A. ch.* [8] 18, 551). Die kalt bereitete, farblose essigsäure Lösung färbt sich beim Erhitzen blau, indem Spaltung in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Benzoylacetone eintritt (F., *C. r.* 144, 643; 146, 1278; *A. ch.* [8] 18, 425, 426, 549).

## n) Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_2$ .

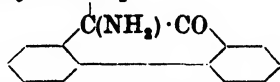
**Aminoderivate der Dioxo-Verbindungen  $C_{22}H_{16}O_2$ .**

1. **Aminoderivat des  $\beta,\beta$ -Dibenzoyl-styrols**  $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5)_2$ .

$\alpha$ -Anilino- $\beta,\beta$ -dibenzoyl-styrol  $C_{23}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5)_2 : C(CO \cdot C_6H_5)_2$  ist desmotrop mit Tribenzoylmethan-monoanil  $C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5)_2 \cdot CH(CO \cdot C_6H_5)_2$ , Bd. XII, S. 213.

2. **Aminoderivat des *ms*-Phenacyl-phenanthrons**  $C_{22}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_{14}H_9O$ .

*ms*-Amino-*ms*-phenacyl-phenanthron  $C_{22}H_{17}O_2N$ , s.  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2$  nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Schütteln von 20 g Phenanthrenchinon und 14 g Acetophenon mit überschüssigem, sehr konzentriertem wäßrigem Ammoniak (JAPP, MELDRUM, *Soc.* 75, 1034). Durch Einleiten von Ammoniak in eine äther. Lösung von Acetophenonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 371) (J., M.). — Farblose sechsseitige Platten (durch Verdunsten einer ammoniakalisch-ätherischen Lösung). F: 160° (Zers.).



## o) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_2$ .

**Aminoderivat des 2-Benzhydryl-naphthochinons-(1.4)**  $C_{23}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_6 : (O)_2$  (Bd. VII, S. 837).

2-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4), Bis-[4-(dimethylamino)-phenyl]-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-methan  $C_{27}H_{30}O_2N_2 =$

$C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \diagdown CO \cdot CH \end{matrix}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Naphthochinon durch 4-stdg. Erwärmen

mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KLOPPER, *B.* 32, 2150). Beim Durchleiten von Luft durch eine mit Ammoniak versetzte alkoh. Lösung des Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1,4-dioxy-naphthyl-(2)]-methans (Bd. XIII, S. 823) (M., KEGEL, *B.* 33, 2866). — Violettrote Blättchen (aus Äther). Erweicht bei 132° und schmilzt bei 152°; leicht löslich in Äther, schwer in Alkohol und Benzol; die Lösung in verdünnten Säuren ist hellgelb (M., KL.).

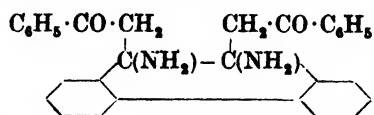
## p) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung $C_nH_{2n-34}O_2$ .

4,4'-Diamino-2,2'-dibenzoyl-diphenyl, 2,2'-Dibenzoyl-benzidin.  $C_{36}H_{20}O_2N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . *B.* Man unterwirft das 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) der elektrolytischen Reduktion in alkalischer Lösung und behandelt das

entstandene, nicht näher beschriebene 3,3'-Dibenzoyl-hydrazobenzol mit heißer verdünnter Schwefelsäure (ELBS, WOGGINZ, *Z. El. Ch.* 9, 431). — Hellgelber Firniß. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; die Lösungen fluorescieren grün.

q) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung  $C_nH_{2n-36}O_2$ .

9.10-Diamino-9.10-diphenacyl-phenanthren-dihydrid  $C_{30}H_{26}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 20 g Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) und 28 g Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit einem großen Überschuß von alkoh. Ammoniak auf dem Wasserbade (JAPP, MELDRUM, *Soc.* 75, 1033). — Nadeln. Kann nicht umkrystallisiert werden, da Zersetzung eintritt. Zersetzt sich auch beim Erhitzen gegen  $150^\circ$ . — Gibt bei der Hydrolyse mit Oxalsäure Acetophenonphenanthrenchinon (Bd. VIII, S. 371).



r) Aminoderivat einer Dioxo-Verbindung  $C_nH_{2n-40}O_2$ .

2.5-Bis-[4.4'-dimethylamino-benzhydri]-p-quinon  $C_{40}H_{44}O_2N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH} \cdot CO \\ \text{CO} \cdot CH \end{smallmatrix} > C \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . *B.* Durch 6-stdg. Erwärmen von Chinon mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in absol. Alkohol (MÖHLAU, KLOPPER, *B.* 32, 2148). — Krystalle (aus Benzol). F:  $245^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Äther und Benzol. Oxydationsmittel färben die sauren Lösungen blaugrün.

### 3. Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen.

a) Aminoderivat einer Trioxo-Verbindung  $C_nH_{2n-22}O_3$ .

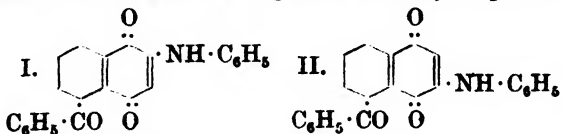
$\beta$ -Amino- $\zeta$ -oxo- $\delta$ -methyl- $\gamma$ , $\epsilon$ -dibenzoyl- $\beta$ -heptylen  $C_{25}H_{23}O_3N = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . Vgl. hierzu den Artikel Monoimid des  $\beta$ -Methyl- $\alpha$ , $\gamma$ -diacetyl- $\alpha$ , $\gamma$ -dibenzoyl-propans  $CH_3 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CH(CH_3) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CH_3(?)$ , Bd. VII, S. 897.

b) Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-24}O_3$ .

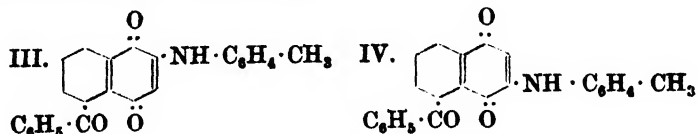
Aminoderivate der Trioxo-Verbindungen  $C_{17}H_{10}O_3$ .

1. *Aminoderivate des 5-Benzoyl-naphthochinons*-(1.4)  $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6(:O)_2$  (Bd. VII, S. 876).

2 oder 3-Anilino-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4)  $C_{23}H_{18}O_3N$ , Formel I oder II bzw. desmotrope Formen. *B.* Man erwärmt eine alkoh. Lösung von 5-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin auf dem Wasserbade (KROEL, *A.* 247, 184). — Rote Nadelchen (aus Alkohol). F:  $199^\circ$  bis  $200^\circ$ . — Liefert beim Kochen mit verdünntem alkoholischem Alkali 2 oder 3-Oxy-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 480).



2 oder 3-p-Toluidino-5-benzoyl-naphthochinon-(1.4)  $C_{25}H_{20}O_3N$ , Formel III oder IV bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 5-Benzoyl-naphthochi-





non-(1.4) und p-Toluidin (KEGEL, A. 247, 185). — Dunkelrote Nadelchen (aus Eisessig). F: 196—197°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

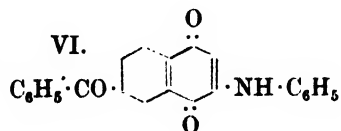
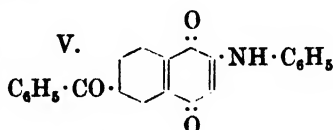
2. **Aminoderivat des 6-Benzoyl-naphthochinons-(1.4)**  $C_{17}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7(O)_2$  (Bd. VII, S. 876).

oder 3-Anilino-6-benzoyl-naphthochinon-(1.4)

$C_{23}H_{16}O_3N$ , Formel V oder VI bzw. desmotrope Formen.

B. Aus 6-Benzoyl-naphthochinon-(1.4) und Anilin in

alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (KEGEL, A. 247, 187). — Dunkelrote, metallglänzende Blättchen (aus Eisessig). F: 209—210°. Fast unlöslich in Alkohol.



#### 4. Aminoderivate der Tetraoxo-Verbindungen.

##### a) Aminoderivate einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$ .

Verbindung  $C_6H_4O_3N_4 = H_2N \cdot C \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot CO \\ \diagdown C(:N \cdot OH) \cdot CO \end{matrix} \cdot C \cdot NO$ . Vgl. hierzu den Artikel 2-Imid-1.3.5-trioxim des Cyclohexanhexons, Bd. VII, S. 907.

Diaminodichinoyl  $C_6H_4O_4N_2 = H_2N \cdot C \begin{matrix} \diagup CO \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot CO \end{matrix} \cdot C \cdot NH_2$ . Vgl. hierzu den Artikel p-Diimid des Dioxydichinoyls, Bd. VIII, S. 536.

Verbindung  $C_6H_4N_2S_4 = H_2N \cdot C \begin{matrix} \diagup CS \cdot CS \\ \diagdown CS \cdot CS \end{matrix} \cdot C \cdot NH_2$ . Vgl. hierzu die Angabe über die Einw. von Salzsäure auf „p-Phenylendiamin-tetrakis-thiosulfonsäure-(2.3.5.6)“, Bd. XIII, S. 842.

##### b) Aminoderivat einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-28}O_4$ .

3-Anilino-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4)  $C_{25}H_{18}O_4N = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \cdot C \cdot HC \diagup CO \\ CO \cdot C \cdot NH \cdot C \diagdown CO \end{matrix} \cdot C_6H_4$ . B. Durch kurzes Kochen von 3-Brom-2-[1.3-dioxo-hydrindyl-(2)]-naphthochinon-(1.4) (Bd. VII, S. 900) mit Anilin in Alkohol (STADLER, B. 35, 3958). — Rotbraune Nadelchen. Unlöslich in Alkohol und Benzol. Die Lösungen in konz. Schwefelsäure und in alkoh. Kali sind rot.

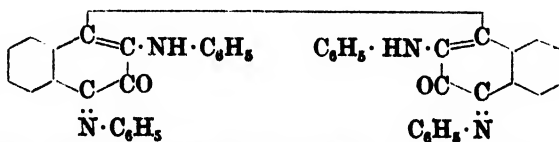
##### c) Aminoderivat einer Tetraoxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_4$ .

2,2'-Dianilino-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4')-dianil-(4.4')

$C_{44}H_{30}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel.

B. Entsteht neben 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163) beim Erwärmen von Dinaphthyl-(1.1')-dichi-

non-(3.4; 3'.4') (Bd. VII, S. 901) mit Anilin und wenig Alkohol zum Sieden (KORN, B. 17, 3022). — Dunkelrote, metallglänzende Blätter. F: 248—250°. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; unlöslich in Alkalien; löslich in Eisessig; unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure. —  $C_{44}H_{30}O_2N_4 + 2HCl$ . Scheidet sich aus der Lösung des 2,2'-Dianilino-dinaphthyl-(1.1')-dichinon-(3.4; 3'.4')-dianils-(4.4') in kalter konzentrierter Salzsäure auf Zusatz von Wasser in Nadeln aus. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.



## J. Oxy-oxo-amine.

### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-2}O_2$ .

Oxim des 1-Anilino-p-menthanol-(8)-ons-(2), 1-Anilino-8-oxy-tetrahydrocarvoxim,  $\alpha$ -Terpineol-nitrolanilin  $C_{16}H_{24}O_4N_2 =$

$C_6H_5 \cdot NH > C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > CH \cdot C(CH_3)_2 \cdot OH$ . B. Beim Erwärmen von 10 g des Nitrosochlorids des dl- $\alpha$ -Terpineols (Bd. VI, S. 60) mit einer Lösung von 10 ccm Anilin in 20—25 ccm Alkohol (WALLACH, A. 277, 121). — Prismen (aus Alkohol). F: 155—156°. Leicht löslich in Alkohol.

#### b) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_2$ .

Derivate des 4-Amino-1,3-dimethyl-cyclohexen-(1)-ol-(3)-ons-(6)

$C_8H_{13}O_2N = H_2N \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 \end{matrix} > C \cdot CH_3$ .

Verbindung  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = (CH_3)_2C:N(O) \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$  bzw.  $(CH_3)_2C < O > N \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$  s. Syst. No. 4190.

Verbindung  $C_{12}H_{15}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC < O > N \cdot HC < \begin{matrix} C(OH)(CH_3) \cdot CH \\ CH_2 - C(N \cdot OH) \end{matrix} > C \cdot CH_3$  und im Benzalrest substituierte Derivate s. Syst. No. 4194.

#### c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-6}O_2$ .

Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_7H_8O_2$ .

1. *Aminoderivat des 1-Methyl-cyclohexadien-(2,4)-ol-(1)-ons-(6)*  $C_7H_8O_2 = (HO)(CH_3)C_6H_4O$  (Bd. VIII, S. 17).

2,4,5-Tribrom-3-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2,4)-ol-(1)-on-(6), 3,5,6-Tribrom-4-anilino-2-methyl-o-chinol<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{10}O_2NBr_3 = BrC < \begin{matrix} C(NH \cdot C_6H_5) : CBr \\ CBr \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} >$  ist desmotrop mit 3,4,6-Tribrom-5-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(3)-ol-(1)-on-(2), Bd. XII, S. 222.

2. *Aminoderivate des 1-Methyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(1)-ons-(4)*  $C_7H_8O_2 = (HO)(CH_3)C_6H_4O$  (Bd. VIII, S. 17).

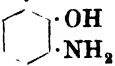
3,5,6-Trihalogen-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(1)-on-(4), 2,5,6-Trihalogen-3-anilino-4-methyl-p-chinol<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{10}O_2NHIg_3 = OC < \begin{matrix} CHIg : C(NH \cdot C_6H_5) \\ CHIg \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_3 \\ OH \end{matrix} >$  sind desmotrop mit 2,3,5-Trihalogen-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), Bd. XII, S. 221.

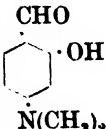
1<sup>1</sup>-Chlor-3,5,6-tribrom-2-anilino-1-methyl-cyclohexadien-(2,5)-ol-(1)-on-(4), 2,5,6-Tribrom-3-anilino-4-chlormethyl-p-chinol<sup>1)</sup>  $C_{13}H_9O_2NClBr_3 = OC < \begin{matrix} CBr : C(NH \cdot C_6H_5) \\ CBr \end{matrix} > C < \begin{matrix} CH_2Cl \\ OH \end{matrix} >$  ist desmotrop mit 1<sup>1</sup>-Chlor-2,3,5-tribrom-6-phenylimino-1-methyl-cyclohexen-(2)-ol-(1)-on-(4), Bd. XII, S. 221.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Chinol“ bzw. „p-Chinol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 16.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-8}O_2$ .1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_7H_6O_2$ .

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-benzaldehyds*  $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  (Bd. VIII, S. 31).

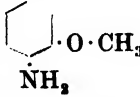
**3-Amino-2-oxy-benzaldehyd, 3-Amino-salicylaldehyd**<sup>1)</sup>  $C_7H_6O_2N$ , CHO  
s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-salicylaldehyd  
(Bd. VIII, S. 54) mit Zinnchlorür und Salzsäure (MÜLLER, B. 42, 3700). — Läßt  
sich nach dem SANDMEYERSchen Verfahren in 3-Brom-salicylaldehyd (Bd. VIII,  S. 54) überführen. — Zinndoppelverbindung. Krystalle.

**4-Dimethylamino-2-oxy-benzaldehyd, 4-Dimethylamino-salicyl-**  
**aldehyd**<sup>1)</sup>  $C_9H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Dimethylamino-phenol  
(Bd. XIII, S. 405) und Formaldehyd analog dem 4-Dimethylamino-benzaldehyd  
(S. 31) (GEIGY & Co., D. R. P. 105103; C. 1900 I, 238). — Prismen oder Blättchen.  
F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol. Sehr leicht löslich in  
Salzsäure; krystallisiert beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. 

**4-Diäthylamino-2-oxy-benzaldehyd, 4-Diäthylamino-salicylaldehyd**  $C_{11}H_{15}O_2N =$   
 $(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CHO$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung. — Prismen.  
F: 67° (G. & Co., D. R. P. 105103; *Frdl.* 5, 107).

**5-Nitro-4-dimethylamino-2-phenylsulfon-benzaldehyd, 4-Nitro-5-[dimethyl-**  
**amino]-2-formyl-diphenylsulfon**  $C_{15}H_{14}O_5N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2)(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CHO$ . B.  
Durch 3-stdg. Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) mit Benzol-  
sulfinsäure (Bd. XI, S. 2), Natriumacetat und etwas Alkohol unter Druck auf 150° (ULLMANN,  
FREY, B. 37, 866). — Goldgelbe Blättchen (aus Eisessig). F: 196°. Löslich in siedendem Benzol  
und Eisessig, unlöslich in Alkohol.

2. *Aminoderivate des 3-Oxy-benzaldehyds*  $C_7H_6O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CHO$  (Bd. VIII, S. 58).

**4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd**  $C_8H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. CHO  
B. Man trägt die aus Alloxan und o-Anisidin erhaltliche Verbindung  
 $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} > C(OH) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot O \cdot CH_3$  (Syst. No. 3775) in auf 160° erhitzte  Schwefelsäure (D: 1,8) ein (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 108026; C. 1900 I, 1114). Aus o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und Formaldehyd, analog dem 4-[Methyl-  
amino]-benzaldehyd (S. 31) (GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). Aus 4-Nitro-  
3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 385) durch Kochen mit Schwefel und alkoh. Natron-  
lauge, neben 4-Amino-3-methoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 590) (KHOTINSKY, JACOPSON-  
JACOPMANN, B. 42, 3100). — Gelbe Nadeln. F: 102° (K., J.-J.), 101—102° (B. & S.), 98°  
(G. & Co.). Löslich in heißem Wasser und fast allen üblichen Lösungsmitteln; löst sich in  
Mineralsäuren mit roter Farbe (K., J.-J.). — Läßt sich durch Diazotieren und Verkohlen  
in Vanillin überführen (B. & S.). — Das Phenylhydrazon schmilzt bei 172—174° (Zers.)  
(B. & S.).

**4-Amino-3-äthoxy-benzaldehyd**  $C_9H_{10}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CHO$ . B. Aus  
o-Phenetidin (Bd. XIII, S. 359) und Formaldehyd analog der vorangehenden Verbindung  
(GEIGY & Co., D. R. P. 103578; C. 1899 II, 927). — F: 67°.

**4-Amino-3-methoxy-benzaldoxim**  $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : N \cdot OH$ . B.  
Aus 4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd in Alkohol und einer wäßr. Lösung von salzsaurem  
Hydroxylamin und Soda durch Erhitzen im Kohlendioxidstrom (KHOTINSKY, JACOPSON-  
JACOPMANN, B. 42, 3101). — Krystalle (aus Alkohol). F: 142°. Löslich in heißem Wasser,  
Alkohol, Äther, Benzol.

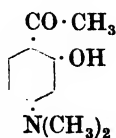
**4-Acetamino-3-methoxy-benzaldehyd**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot$   
**CHO**. B. Aus 4-Amino-3-methoxy-benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natrium-  
acetat (KHOTINSKY, JACOPSON-JACOPMANN, B. 42, 3102). — Krystalle (aus Alkohol oder  
Benzol). F: 147°. Löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Gibt mit 2,4-Dinitro-  
toluol unter Zusatz von Piperidin bei 160—180° 2',4'-Dinitro-4-acetamino-3-methoxy-stilben  
(Bd. XIII, S. 722). Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 10-stdg. Erhitzen  
auf 180° 4-Acetamino-3-methoxy-zimtsäure (Syst. No. 1911).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Salicylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch  
s. Bd. VIII, S. 31.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_8H_8O_2$ .

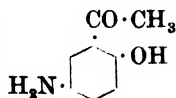
1. *Aminoderivate des 2-Oxy-acetophenons*  $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 85).

4. *Dimethylamino-2-oxy-acetophenon*  $C_{10}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bildet sich in geringer Menge, neben der als Hauptprodukt entstehenden Verbindung  $C_{12}H_{15}O_2N_2$  (s. bei 7-Dimethylamino-4-methyl-cumarin) beim Schmelzen von 1 Tl. 7-Dimethylamino-4-methyl-cumarin (Syst. No. 2643) mit 5 Tln. Ätzalkali (v. PECHMANN, SCHAAL, B. 32, 3691). — Blättchen (aus Lignoïn). F: 120°. Löslich in Säuren und Alkalien. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung schwarzviolett.



5. *Amino-2-oxy-acetophenon*  $C_8H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.

B. Bei 1-tägiger Elektrolyse von 10 g 3-Nitro-acetophenon (Bd. VII, S. 288), gelöst in 150 g konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 29, 3034). Durch 15 Minuten langes Kochen des 5-Acetamino-2-oxy-acetophenons (s. u.) mit konz. Salzsäure (KUNCKELL, B. 34, 125). — Gelbgrüne Nadeln, goldgelbe Blätter (aus Wasser). F: 110° (G.), 105° (K.). Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser (G.), leicht in Alkohol und Äther (K.). —  $C_8H_7O_2N + HCl$ . Blättchen. F: 155° (Zers.). Leicht löslich in Wasser (K.).



5. *Amino-2-äthoxy-acetophenon*  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen des 5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenons (s. u.) mit Salzsäure (K., B. 34, 127). — Gelbe Nadeln. F: 60°. Löslich in Alkohol. —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Schuppen. F: 215°. Färbt sich am Licht bald rötlich.

5. *Acetamino-2-oxy-acetophenon*  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Eintragen von 30 g Aluminiumchlorid in eine stark belichtete Lösung von 10 g Phenacetin (Bd. XIII, S. 461) und 20 g Acetyl bromid in Schwefelkohlenstoff (K., B. 34, 124). — Gelbe, würfelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 165°. Leicht löslich in Alkohol und Ätzalkalien, schwer in Äther und Chloroform, unlöslich in verd. Säuren. —  $NaC_{10}H_{11}O_3N$ . Citronengelbe Blättchen. F: 225° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

5. *Acetamino-2-äthoxy-acetophenon*  $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen des Natriumsalzes des 5-Acetamino-2-oxy-acetophenons (s. o.) mit Äthyljodid (K., B. 34, 126). — Nadeln. F: 155°. Leicht löslich in Alkohol.

5. *Acetamino-2-oxy-acetophenonoxim*  $C_{10}H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(OH) \cdot C(N:OH) \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 160° (K., B. 34, 126).

$\omega$ -Chlor-5-amino-2-oxy-acetophenon  $C_8H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_5(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Kochen des  $\omega$ -Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenons (s. u.) mit Salzsäure (K., B. 34, 128). — Gelblichgrüne Nadeln. F: 135°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Säuren. Zersetzt sich an der Luft bald. Die alkal. Lösungen färben sich intensiv rot.

$\omega$ -Chlor-5-acetamino-2-oxy-acetophenon  $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(OH) \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Eintragen von Aluminiumchlorid in eine Lösung von 10 g Phenacetin und 20 g Chloracetylchlorid in Schwefelkohlenstoff (K., B. 34, 128). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther (K.). Unlöslich in Säuren (K.). Löst sich in Alkalien mit intensiv roter Farbe; Essigsäure fällt aus diesen Lösungen einen roten Niederschlag [leicht löslich in Alkohol, Alkalien und konz. Schwefelsäure] (K.; vgl. SCHÜLER, Dissert. [Rostock 1903], S. 42).

$\alpha$ -Nitro-5-acetamino-2-oxy-acetophenon  $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(NO_2) \cdot C(OH) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Eintropfen von konz. Salpetersäure in eine stark gekühlte Eisessiglösung des 5-Acetamino-2-oxy-acetophenons (s. o.) (K., B. 34, 126). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Leicht löslich in Alkohol.

$\alpha$ -Nitro-5-acetamino-2-äthoxy-acetophenon  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(NO_2)(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch Zutropfen von konz. Salpetersäure zu einer essigsauren Lösung des 5-Acetamino-2-äthoxy-acetophenons (s. o.) (K., B. 34, 127). — F: 125°.

2. *Aminoderivate des 4-Oxy-acetophenons*  $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 87).

$\omega$ -Amino-4-oxy-acetophenon, 4-Oxy-phenacylamin  $C_8H_8O_2N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von  $\omega$ -Phthalimido-4-acetoxy-acetophenon (Syst. No. 3211) mit Eisessig und konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130° (TUTIN, CATON, HANN, Soc. 95, 2119). — Tafeln. F: 190–193° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Essigester, unlöslich in Chloroform und Äther. Leicht löslich in Säuren und Basen. Färbt sich an der Luft, besonders in alkal. Lösung schnell rosa. — Liefert bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol Aminomethyl-[4-oxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 801). —  $C_8H_8O_2N + HCl$ .

Prismen (aus Alkohol). F: 245—252° (Zers.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Essigester. — Pikrat. Nadeln. F: 192°.

$\omega$ -p-Phenetidino-4-methoxy-acetophenon, [4-Methoxy-phenacyl]-p-phenetidin  $C_{17}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Man läßt 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Chlor-4-methoxy-acetophenon (Bd. VIII, S. 88) mit 2 Mol.-Gew. p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) 24 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen (KUNCKELL, JOHANNSEN, B. 31, 170). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 124°. Leicht löslich in Chloroform, etwas schwerer in Alkohol und Äther. — Gibt mit konz. Salpetersäure  $\omega$ -[2-Nitro-4-äthoxy-anilino]-4-methoxy-acetophenon (s. u.).

$\omega$ -[2-Nitro-4-äthoxy-anilino]-4-methoxy-acetophenon, 3-Nitro-4-[4-methoxy-phenacylamino]-phenol-äthyläther  $C_{17}H_{18}O_5N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Beim Zufügen von konz. Salpetersäure zu  $\omega$ -p-Phenetidino-4-methoxy-acetophenon, gelöst in viel Äther (K., J., B. 31, 170). — Rote Blättchen. F: 171°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

$\omega$ -Benzamino-4-benzoyloxy-acetophenon, N-[4-Benzoyloxy-phenacyl]-benzamid  $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Amino-4-oxy-acetophenon nach SCHOTTEN-BAUMANN (TUTIN, CATON, HANN, Soc. 95, 2120). — Nadeln. F: 173—174°.

3. *Aminoderivate des  $\omega$ -Oxy-acetophenons*  $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 90).

4-Amino- $\omega$ -oxy-acetophenon, 4-Amino-benzoylcarbinol, 4-Amino-phenacylalkohol  $C_9H_{10}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 4-Amino- $\omega$ -acetoxy-acetophenon (s. u.) durch Kochen mit 20%iger Sodälösung (KUNCKELL, B. 33, 2646). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 165°. Löslich in Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Säuren. —  $C_9H_{10}O_2N + HCl$ . Schmilzt oberhalb 250°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

4-Amino- $\omega$ -acetoxy-acetophenon, [4-Amino-phenacyl]-acetat  $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch längeres Kochen von  $\omega$ -Chlor-4-amino-acetophenon und Kaliumacetat in alkoh. Lösung (K., B. 33, 2646). — Nadeln (aus Benzol). F: 135°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht in Wasser, Alkohol und Säuren.

4-Acetamino- $\omega$ -oxy-acetophenon, 4-Acetamino-phenacylalkohol  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Durch Verseifen des 4-Acetamino- $\omega$ -acetoxy-acetophenons (s. u.) mit 15%iger Sodälösung in gelinder Wärme (K., B. 33, 2646). — Blättchen. F: 176—177°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Äther und Benzol.

4-Acetamino- $\omega$ -acetoxy-acetophenon, [4-Acetamino-phenacyl]-acetat  $C_{11}H_{12}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Man kocht  $\omega$ -Chlor-4-acetamino-acetophenon (S. 49) und Kaliumacetat in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (K., B. 33, 2645). — Nadeln (aus Wasser). F: 162°.

4-Acetamino- $\omega$ -benzoyloxy-acetophenon, [4-Acetamino-phenacyl]-benzoat  $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Man kocht  $\omega$ -Chlor-4-acetamino-acetophenon und Kaliumbenzoat in alkoh. Lösung am Rückflußkühler (K., B. 33, 2645). — Nadeln. F: 200—201°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther.

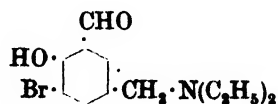
Bis-[4-acetamino-phenacyl]-selenid-dichlorid  $C_{12}H_{12}O_4N_2Cl_2Se = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2)_2SeCl_2$ . B. Auf Zusatz von in etwas Alkohol gelöstem 4-Acetamino-acetophenon (S. 48) zu der äther. Lösung von  $SeCl_4$  (KUNCKELL, ZIMMERMANN, A. 314, 288). — Gelbes, unbeständiges Krystallpulver. F: 130°. — Zersetzt sich völlig beim Erhitzen mit Salzsäure.

4. *Aminoderivate des 6-Oxy-3-methyl-benzaldehyds*  $C_8H_8O_2 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CHO$  (Bd. VIII, S. 100).

5-Brom-6-oxy-3-[diäthylamino-methyl]-benzaldehyd,

5-Brom-3'-diäthylamino-6-oxy-m-toluylaldehyd<sup>1)</sup>

$C_{12}H_{16}O_2NBr$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 101) und Diäthylamin in Benzol (AUWERS, SCHRÖTER, A. 344, 260). — Tafeln und Prismen (aus Methylalkohol). F: 146—147° (Zers.). Schwer löslich in Ligroin, ziemlich schwer in Eisessig, ziemlich leicht in Benzol. — Gibt mit kaltem Eisessig 5,5'-Methylen-bis-[3-bromsalicylaldehyd] (Bd. VIII, S. 436). In der Wärme entsteht mit Eisessig 5-Brom-6-oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 278).



<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „m-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.

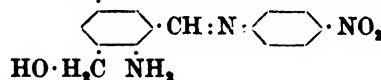
**5-Brom-6-oxy-3-[diisoamylamino-methyl]-benzaldehyd**, **5-Brom-3<sup>1</sup>-diisoamyl-amino-6-oxy-m-toluylaldehyd** <sup>1)</sup>  $C_{18}H_{28}O_2NBr = [(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH_2]_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot CHO$ . *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd und Diisoamylamin in Benzol (AU., SCH., A. 344, 262). — Blättchen (aus Ligroin). F: 72—74°. Leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aceton, mäßig in Methylalkohol und Äthylalkohol, ziemlich schwer in Ligroin. — Gibt beim Kochen mit Eisessig oder mit Essigsäureanhydrid 5-Brom-6-oxy-3-[acetoxy-methyl]-benzaldehyd.

**5-Brom-6-oxy-3-[methylanilino-methyl]-benzaldehyd**, **5-Brom-3<sup>1</sup>-(methyl-anilino)-6-oxy-m-toluylaldehyd** <sup>1)</sup>  $C_{15}H_{14}O_2NBr = (CH_3)(C_6H_5)N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot CHO$ . *B.* Aus Methylanilin und 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd in Benzol (AU., SCH., A. 344, 264). — Krystalle (aus Ligroin + Benzol). F: 116—117°.

**Bis-[5-brom-4-oxy-3-formyl-benzyl]-methylanilin**  $C_{17}H_{16}O_4NBr_2 = CH_3 \cdot N[CH_2 \cdot C_6H_4Br(OH)(CHO)]_2$ . *B.* Aus 5-Brom-6-oxy-3-brommethyl-benzaldehyd in Benzol mit wäBr. Methylanilinlösung (AUWERS, SCHRÖTER, A. 344, 258). — Gelbliches Pulver. Beginnt bei 136° zu schmelzen und ist bei 141° klar geschmolzen. Sehr wenig löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Eisessig 5-Brom-6-oxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 278), beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 5-Brom-6-acetoxy-3-acetoxymethyl-benzaldehyd.

**5. Aminoderivat des 3-Oxymethyl-benzaldehyds**  $C_8H_8O_2 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ .

**5-Nitro-2-amino-3-oxymethyl-benzaldehyd**  $C_{10}H_8O_4N_2$   
<sup>4-nitro-anil</sup>, **N-[5-Nitro-2-amino-3-oxymethyl-benzal]-4-nitro-anilin**  $C_{14}H_{10}O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel. Die unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von MAFFEI (G. 58, 261; C. 1928 II, 1333) als 6-Nitro-2-oxy-3-[4-nitro-phenyl]-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) erkannt worden und daher unter Syst. No. 3508 eingeordnet.



### 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_{10}O_2$ .

**1. Aminoderivat des 4-Oxy-propio-phenons**  $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 102).

**3-Brom- $\alpha$ -anilino-4-methoxy-propio-phenon**  $C_{16}H_{16}O_3NBr = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2$ . *B.* Beim Erhitzen des 3. $\alpha$ -Dibrom-4-methoxy-propio-phenons (Bd. VIII, S. 104) mit überschüssigem Anilin (HELL, v. GÜNTHER, J. pr. [2] 52, 197). — Nadeln (aus Alkohol). F: 119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwer in Petroläther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlicher Farbe und fällt aus der Lösung durch Wasser unverändert aus.

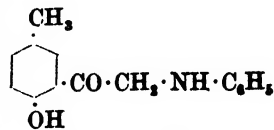
**Bis-[ $\beta$ -amino- $\beta$ -(3-brom-4-methoxy-benzoyl)-äthyl]-amin**  $C_{20}H_{22}O_4N_2Br_2 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2]_2NH$ . *B.* Bei mehrstündigem Erhitzen des 3. $\alpha\beta$ -Tribrom-4-methoxy-propio-phenons (Bd. VIII, S. 105) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 110° (HELL, GAAB, B. 29, 350). — Bräunlichgelbe Kryställchen (aus Alkohol).

**2. Aminoderivat des 4-Oxy-phenylacetons**  $C_8H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 106).

**$\alpha'$ -Amino- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-aceton**  $C_{10}H_{12}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Reduktion von  $\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-aceton (Bd. VIII, S. 107) mit Zinnchlorür und Salzsäure in Alkohol (RIMINI, G. 34 II, 286). —  $C_{10}H_{12}O_3N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 198—199° (Zers.). Liefert mit Ammoniak 2.5-Bis-[4-methoxy-benzyl]-pyrazin (Syst. No. 3540). — Pikrat  $C_{16}H_{15}O_5N + C_6H_5O_2N_3$ . Orange-gelbe Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 148°.

**3. Aminoderivate des 4-Oxy-3-acetyl-toluols (6-Oxy-3-methyl-acetophenons)**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 111).

**4-Oxy-3-anilinoacetyl-toluol**,  **$\omega$ -Anilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon**  $C_{15}H_{14}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5 g  $\omega$ -Chlor-6-oxy-3-methyl-acetophenon (Bd. VIII, S. 111) und 5,2 g Anilin in 50 g Alkohol auf dem Wasserbade (AUWERS, A. 364, 169). — Gelbliche Nadelchen (aus Petroläther). F: 82—83°.



<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „m-Toluylaldehyd“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 296.



Leicht löslich in Chloroform, Äther, Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Ligroin. Löst sich in Natronlauge und in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

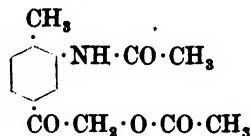
**4-Oxy-3-[benzoylanilino-acetyl]-toluol,  $\omega$ -Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon**  $C_{22}H_{20}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Beim Kochen von  $\omega$ -Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon (Bd. IX, S. 152) mit 2 Mol.-Gew. Anilin in Toluol unter Rückfluß (AUWERS, A. 364, 168). Aus  $\omega$ -Anilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon (S. 237) mit Benzoylchlorid bei 150°, oder in Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur (AU.). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 172,5°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich leicht in Eisessig, ziemlich schwer in Äther, Alkohol und Ligroin. Schwefelsäure färbt die Krystalle gelb, löst sie aber farblos.

**Oxim**  $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Benzoylanilino-6-oxy-3-methyl-acetophenon und 3 Mol.-Gew. salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol in Gegenwart von Natronlauge bei Zimmertemperatur (AUWERS, A. 364, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform und Äther, schwer in Benzol, Alkohol und Ligroin.

**4-Oxy-3-[(benzoyl-p-toluidino)-acetyl]-toluol,  $\omega$ -[Benzoyl-p-toluidino]-6-oxy-3-methyl-acetophenon**  $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor-6-benzoyloxy-3-methyl-acetophenon und p-Toluidin in siedendem Toluol (AUWERS, A. 364, 172). — Blättchen (aus Alkohol). F: 193,5°.

**4. Aminoderivate des 4-Oxyacetyl-toluols ( $\omega$ -Oxy-4-methyl-acetophenons)**  $C_9H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 113).

**2-Acetamino-4-acetoxyacetyl-toluol<sup>1)</sup>, 3-Acetamino- $\omega$ -acetoxy-4-methyl-acetophenon<sup>1)</sup>**  $C_{13}H_{15}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kocht  $\omega$ -Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon (S. 64) 5—6 Stunden mit Kaliumacetat in alkoh. Lösung (KUNCKELL, B. 33, 2650). — Nadeln (aus Alkohol). F: 90°.

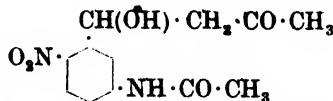


**2-Acetamino-4-benzoyloxyacetyl-toluol<sup>1)</sup>, 3-Acetamino- $\omega$ -benzoyloxy-4-methyl-acetophenon<sup>1)</sup>**  $C_{18}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus  $\omega$ -Chlor-3-acetamino-4-methyl-acetophenon (S. 64) durch Kochen mit Kaliumbenzoat in Alkohol (K., B. 33, 2650). — Nadeln (aus Alkohol!). F: 130°.

#### 4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$ .

**1. Aminoderivat des [ $\alpha$ -Oxy-benzyl]-acetons**  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 117).

**[6-Nitro-3-acetamino- $\alpha$ -oxy-benzyl]-aceton** („o-Nitro-m-acetamino-phenylmilchsäuremethylketon“)  $C_{12}H_{11}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man löst 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyd (S. 29) in Aceton und versetzt mit Eis und Barytwasser (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, M. 24, 9). — Farblose Nadeln mit 2  $H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt wasserhaltig bei 62°, wasserfrei bei 142°; leicht löslich in Alkohol, weniger in Benzol (FRIE., FRITSCH). — Wird durch Erwärmen mit Barytwasser in 5,5'-Bis-acetamino-indigo (Syst. No. 3774) übergeführt (FRIE., FRITSCH; vgl. auch EDER, M. 24, 13).



**2. Aminoderivate von *eso*-Oxyacetyl-m-xylolen ungewisser Stellung**  $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot OH$ .

**4-Amino-2-acetoxyacetyl- oder 6-Amino-4-acetoxyacetyl-m-xylol**  $C_{12}H_{15}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Durch längeres Kochen des bei 126° schmelzenden 4-Amino-2-chloracetyl- oder 6-Amino-4-chloracetyl-m-xylols (S. 67) in Alkohol mit Kaliumacetat (KUNCKELL, B. 33, 2651). — Blättchen. F: 109°.

**4-Amino-2-benzoyloxyacetyl- oder 6-Amino-4-benzoyloxyacetyl-m-xylol**  $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2C_6H_3(NH_2) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadelchen. F: 118—119° (K., B. 33, 2651).

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KUNCKELL, Ber. dtsch. Pharm. Ges. 21, 451.

e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-10}O_2$ .Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{10}H_{10}O_2$ .

1. *Aminoderivat des 2-Oxy- $\omega$ -äthyliden-acetophenons*  $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

2-Äthoxy- $\omega$ -[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]-acetophenon  $C_{18}H_{19}O_2N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 2-Äthoxy- $\beta$ -phenylimino-butyrophenon  $C_6H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 223.

2. *Aminoderivat des 3-Oxy- $\omega$ -äthyliden-acetophenons*  $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

3-Methoxy- $\omega$ -[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]-acetophenon  $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 3-Methoxy- $\beta$ -phenylimino-butyrophenon  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 223.

3. *Aminoderivat des 4-Oxy- $\omega$ -äthyliden-acetophenons*  $C_{10}H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

4-Methoxy- $\omega$ -[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]-acetophenon  $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 4-Methoxy- $\beta$ -phenylimino-butyrophenon  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_5$ , Bd. XII, S. 223.

4. *Aminoderivat des  $\omega$ -[ $\beta$ -Oxy-äthyliden]-acetophenons*  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot OH$ .

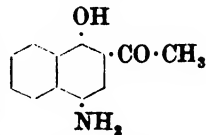
$\delta$ -Alkyloxy- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -amino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -butylen  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_2 \cdot O \cdot Alk$  ist desmotrop mit  $\delta$ -Alkyloxy- $\alpha$ -oxo- $\gamma$ -imino- $\alpha$ -phenyl-butan  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot O \cdot Alk$ , Bd. VIII, S. 292 und 293.

f) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-12}O_2$ .

3-[4-Äthoxy-anilino]-1-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(3)-on-(5)  $C_{21}H_{23}O_2N = HC \begin{array}{c} \diagup (NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ \diagdown CO \quad \quad \quad CH_2 \end{array} > CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 1-[4-Methoxy-phenyl]-cyclohexandion-(3,5)-mono-[4-äthoxy-anil], [4-Methoxy-phenyl]-dihydroresorcin-mono-[4-äthoxy-anil], Bd. XIII, S. 459.

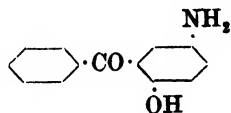
g) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-14}O_2$ .

Methyl-[4-amino-1-oxy-naphthyl-(2)]-keton, 4-Amino-2-acetyl-naphthol-(1)  $C_{17}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des 4-Nitro-2-acetyl-naphthols-(1) (Bd. VIII, S. 150) oder besser des nicht näher beschriebenen 4-[4-Sulfo-benzolazo]-2-acetyl-naphthols-(1) mit Zinnchlorür und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, B. 28, 1949). — Nadelchen (aus Benzol). Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Eine verdünnte salzsaure Lösung liefert bei Zusatz von Chlorkalklösung 2-Acetyl-naphthochinon-(1,4)-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 869). Mit Eisenchlorid entsteht 2-Acetyl-naphthochinon-(1,4) (Bd. VII, S. 869). — Hydrochlorid. Nadeln. — Sulfat. Gelbliche Nadelchen. Schwer löslich. —  $2C_{17}H_{11}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Schwer löslich.

h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-16}O_2$ .1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{13}H_{13}O_2$ .

1. *Aminoderivate des 2-Oxy-benzophenons*  $C_{13}H_{13}O_2 = C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 155).

5-Amino-2-oxy-benzophenon  $C_{13}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man unterwirft 10 g 3-Nitro-benzophenon (Bd. VII, S. 425) während 30 Stdn. einer elektrolytischen Reduktion in 150 g



konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 29, 3035). — Orangerote Tafeln (aus heißem Wasser). F: 107°. —  $C_{13}H_{11}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus wenig HCl-haltigem Alkohol).

**4'-Dimethylamino-2-oxy-benzophenon**  $C_{12}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Entstand einige Male unter Abspaltung von Kohlenoxyd aus 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1916) durch Erhitzen auf 260° bei 20 mm Druck (LIMPRICHT, SEYLER, A. 307, 306). — Schüppchen (aus Alkohol). F: 187°. Leicht löslich in Säuren, kaum löslich in kaustischem Alkali.

**2. Aminoderivate des 3 - Oxy - benzophenons**  $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 157).

**4'-Dimethylamino-3-methoxy-benzophenon**  $C_{16}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Salzsäure auf das aus [3-Methoxy-benzoesäure]-anilid (Bd. XII, S. 502) und Dimethylanilin mittels Phosphoroxychlorid erhaltene Kondensationsprodukt (Höchstler Farb., D. R. P. 65952; *Frdl.* 3, 165). — Gelblichweiße Nadeln. F: 67°. Leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Benzol. Löslich in starker Salzsäure, durch Wasser fällbar.

**4'-Dimethylamino-3-äthoxy-benzophenon**  $C_{17}H_{19}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Analog der der vorhergehenden Verbindung (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* 3, 165). — Grünlichweiße Nadeln. F: 90°. Sehr leicht löslich in Benzol, schwerer in Alkohol; löslich in starker Salzsäure.

**4'-Dimethylamino-3-benzyloxy-benzophenon**  $C_{19}H_{19}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Analog der der beiden vorhergehenden Verbindungen (H., F., D. R. P. 65952; *Frdl.* 3, 165). — Grünlichweiße Nadeln oder Blättchen. F: 86°. Sehr leicht löslich in Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol; löslich in starker Salzsäure.

**4'-Diäthylamino-3-methoxy-benzophenon**  $C_{18}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Analog der der vorhergehenden Verbindungen (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* 3, 165). — Grünlichweiße Nadeln. F: 120—121°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, kaum löslich in Salzsäure.

**4'-Diäthylamino-3-äthoxy-benzophenon**  $C_{19}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Analog der der vorhergehenden Verbindungen (H. F., D. R. P. 65952; *Frdl.* 3, 165). — Grünlichweiße Nadeln. F: 104°. Sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, unlöslich in Salzsäure.

**3. Aminoderivate des 4 - Oxy - benzophenons**  $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 158).

**2'-Amino-4-methoxy-benzophenon**  $C_{14}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Verseifung von 2'-p-Toluolsulfamino-4-methoxy-benzophenon (s. u.) mit Schwefelsäure und Eisessig (ULLMANN, BLEIER, B. 35, 4278). — Gelbe Krystalle (aus Benzol-Ligroin). F: 76°. Schwer löslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung in 3-Methoxy-fluorenol (Bd. VIII, S. 189) überführen.

**2'-p-Toluolsulfamino-4-methoxy-benzophenon**  $C_{21}H_{19}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff und Kondensation des entstandenen Chlorids mit Anisol in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff (U., B., B. 35, 4278). — Weiße Blättchen (aus Benzol-Ligroin). F: 143°. Löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin und Äther.

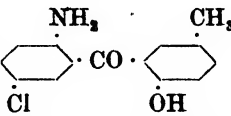
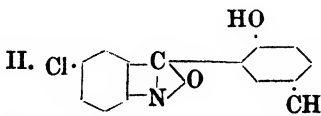
**5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon**  $C_{13}H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Man behandelt das aus 2-Nitro-benzaldehyd und Phenol in Eisessig bei Gegenwart von HCl erhaltliche Chlor-oxyphenyl-anthranil (Syst. No. 4226) in Alkohol oder Eisessig mit Sn + HCl (ZINCKE, STIEBERT, B. 39, 1934). — Nadeln (aus Eisessig + Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit roter Farbe; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Die durch Diazotieren erhaltliche Diazoniumchloridlösung gibt ein beständiges Perbromid, das beim Kochen mit Alkohol eine Verbindung  $C_{13}H_9O_2ClBr_2$  (Nadeln; F: 198°) liefert. 5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon läßt sich durch Kochen mit Äthylnitrit + Alkohol in 3'-Chlor-4-oxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 161) überführen. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in verd. Salzsäure. Zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

**O.N-Diacetylderivat**  $C_{17}H_{14}O_4NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 5'-Chlor-2'-amino-4-oxy-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., S., B. 39, 1934). — Nadeln oder Blättchen (aus Methylalkohol). F: 140°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Eisessig, schwerer in Benzol; unlöslich in Alkalien.

**5'-Nitro-2'-anilino-4-methoxy-benzophenon**  $C_{20}H_{15}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 6'-Chlor-3'-nitro-4-methoxy-benzophenon (Bd. VIII, S. 163) mit Anilin und Kaliumcarbonat auf 180° (ULLMANN, ERNST, *B.* 39, 307). — Gelbe Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 144—145°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig in siedendem Alkohol und Ligroin; die Lösungen sind gelb bis gelbgrün. Die rotbraune Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Wasser orange-gelb. — Wird durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in Eisessig in 2-Nitro-9-[4-methoxy-phenyl]-acridin (Syst. No. 3121) übergeführt.

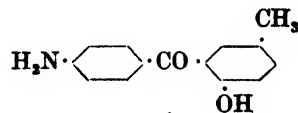
## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_{12}O_2$ .

**1. Aminoderivate des 6-Oxy-3-methyl-benzophenons**  $C_{14}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 177).

**5'-Chlor-2'-amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{11}O_2NCl$ , Formel I. *B.* I.  II.  Durch Reduktion von 5-Chlor-3-[6-oxy-3-methyl-phenyl]-anthranil (Formel II) (Syst. No. 4226) mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, SIEBERT, *B.* 39, 1937). — Gelbe Nadelchen. *F.*: 115°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, schwerer in Benzin. Die Lösungen in Alkalien sind gelb. — Natriumsalz. Goldglänzende Blättchen (aus verd. Natronlauge). — Hydrochlorid. Fast farblose Nadeln. Wird durch Wasser oder Alkohol zersetzt.

**O.N.-Diacetylderivat**  $C_{18}H_{16}O_4NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5'-Chlor-2'-amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon mit Acetanhydrid und Natriumacetat (Z., S., *B.* 39, 1937). — Schwach gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 151°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig.

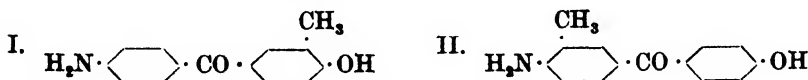
**4'-Amino-6-oxy-3-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des 4'-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzophenons (Bd. VIII, S. 178) mit alkoh. Schwefelammonium (AUWERS, RIETZ, *B.* 40, 3519). — Blättchen (aus verd. Essigsäure). *F.*: 137°. Ziemlich löslich in Benzol, schwer in Ligroin.



**4'-Amino-6-methoxy-3-methyl-benzophenon**  $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Durch Reduktion des 4'-Nitro-6-methoxy-3-methyl-benzophenons (Bd. VIII, S. 178) mit alkoh. Schwefelammonium (Au., R., *B.* 40, 3519). — Nadelchen (aus Benzol). *F.*: 152°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, ziemlich in Äther, Benzol, schwer in Ligroin.

**2. Aminoderivat des 4-Oxy-3-methyl-benzophenons**  $C_{14}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$  oder des **4'-Oxy-3-methyl-benzophenons**  $C_{14}H_{13}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

**4'-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-4'-oxy-3-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}O_2N$ , Formel I oder Formel II. *B.* Entsteht neben anderen Produkten beim Erhitzen von Fuchsin

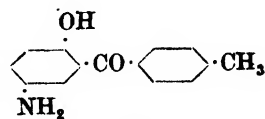


(Bd. XIII, S. 763) mit Wasser im Autoklaven auf 270° (LIEBERMANN, *B.* 16, 1930). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). Löslich in verd. Salzsäure und verd. Kalilauge, schwer löslich in verd. Ammoniak.

**O.N.-Dibenzoylderivat**  $C_{28}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{13}H_9O(CH_3) \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 192—193° (L., *B.* 16, 1930).

**3. Aminoderivat des 2'-Oxy-4-methyl-benzophenons**  $C_{14}H_{12}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 178).

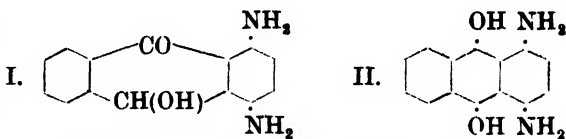
**5'-Amino-2'-oxy-4-methyl-benzophenon**  $C_{14}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3'-Nitro-4-methyl-benzophenon (Bd. VII, S. 442) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* 29, 3036). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 93°. —  $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol).



i) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-18}O_2$ .

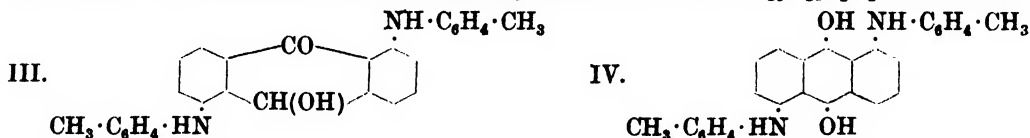
1. Aminoderivate des ms-Oxy-anthrone  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH(OH)} \end{smallmatrix} C_6H_4$  (Bd. VIII, S. 190).

**1.4-Diamino-10-oxy-anthron-(9)** bzw. **1.4-Diamino-9.10-dioxy-anthracen**, **1.4-Diamino-anthrahydrochinon-(9.10)**  $C_{14}H_{12}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Durch Erwärmen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit alkoh. Ammoniaklösung unter Druck auf 100° (Höchstes Farbw., D. R. P. 205149; C. 1909 I, 477). — Blättchen von grünem Metallganz; zerrieben, gelbbraunes Pulver. F: 272° (unter Zersetzung). Ziemlich löslich in Alkohol, schwer in Wasser mit gelbbrauner Farbe, leicht in verd. Salzsäure mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte gelb und zeigt eine grüne Fluoreszenz, die durch Borsäure nicht verstärkt wird. — Beim Kochen mit Nitrobenzol unter Einleiten von Luft oder beim Erhitzen auf 200° mit konz. Schwefelsäure wird 1.4-Diamino-anthracinon (S. 197) gebildet. Auf Zusatz von Natronlauge zur gelbbraunen wäßrigen Lösung nimmt die Lösung violette Farbe an, indem ein Gemisch von 1.4-Dioxy-anthracinon (Bd. VIII, S. 450) und 1.4-Diamino-anthracinon entsteht.



**1.4-Di-p-toluidino-10-oxy-anthron-(9)** bzw. **1.4-Di-p-toluidino-9.10-dioxy-anthracen**, **1.4-Di-p-toluidino-anthrahydrochinon-(9.10)**, Leukochinizarin grün  $C_{28}H_{24}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH(OH)} \end{smallmatrix} C_6H_3(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C(OH)} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C(OH)} \end{smallmatrix} C_6H_3(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 10 Tln. Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 100 Tln. p-Toluidin und 5–10 Tln. Borsäure auf 90–100° im Kohlendioxydstrom und Eingießen der Schmelze in verd. Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 91152; *Frdl.* 4, 318). Durch Erhitzen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit 10 Tln. p-Toluidin in Gegenwart von 1 Tl. Zinnchlorür und 1 Tl. Borsäure in einer Kohlendioxydatmosphäre auf 80–100° und Eingießen des Reaktionsproduktes in verd. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 92591; *Frdl.* 4, 319). In ähnlicher Weise aus 4-Amino-1-oxy-anthracinon (S. 268) und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 94396; *Frdl.* 4, 322). — Rechteckige flache Krystalle mit grünem Oberflächenschimmer (aus Aceton). Sehr leicht löslich in Chloroform; auch sonst in indifferenten Lösungsmitteln erheblich leichter löslich als Chinizarin grün (S. 199); die Lösungen sind orange-gelb und fluorescieren grüngelb; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grüngelb (B. & Co., D. R. P. 91152). — Geht durch Oxydation leicht in Chinizarin grün über (B. & Co., D. R. P. 91152). Sulfurierung des Leukochinizarin grüns: B. & Co., D. R. P. 92997; *Frdl.* 4, 328; Oxydation der entstandenen Sulfonsäure: B. & Co., D. R. P. 93310; *Frdl.* 4, 327.

**1.5-Di-p-toluidino-10-oxy-anthron-(9)** bzw. **1.5-Di-p-toluidino-9.10-dioxy-anthracen**, **1.5-Di-p-toluidino-anthrahydrochinon-(9.10)**  $C_{28}H_{24}O_2N_2$ , Formel III



bzw. IV. B. Durch Reduktion von 1.5-Di-p-toluidino-anthracinon (S. 206) mit Zinnchlorür + Eisessig (FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 II, 339). — Braungelbe Nadeln (aus Xylol). F: 207°.

2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{15}H_{13}O_2$ .

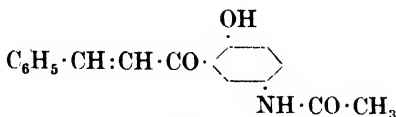
1. **Aminoderivat des ω-[4-Oxy-benzal]-acetophenons**  $C_{15}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 192).

**4-[4-Methoxy-benzal-amino]-ω-[4-methoxy-benzal]-acetophenon**, **4-[Anisal-amino]-ω-anisal-acetophenon**, **4'-Anisalamino-4-methoxy-chalkon<sup>1)</sup>**  $C_{21}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 4-Amino-acetophenon (S. 46) in Gegenwart von alkoh. Kali (SCHOLTZ, HUBER, B. 37, 394). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 191°. Schwer löslich in Alkohol, wird durch konz. Schwefelsäure purpurrot gefärbt.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.

2. *Aminoderivate des 2-Oxy- $\omega$ -benzal-acetophenons*  $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 193).

5-Acetamino-2-oxy- $\omega$ -benzal-acetophenon, 5'-Acetamino-2'-oxy-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{16}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Acetamino-2-oxy-acetophenon (S. 235) und Benzaldehyd in alkoholisch-alkalischer Lösung (KUNCKELL, B. 37, 2826). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther; leicht löslich in Alkalkalien.



5-Diacetylamino-2-acetoxy- $\omega$ -benzal-acetophenon, 5'-Diacetylamino-2'-acetoxy-chalkon<sup>1)</sup>  $C_{21}H_{18}O_5N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 5-Acetamino-2-oxy- $\omega$ -benzal-acetophenon (s. o.) durch Kochen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (K., B. 37, 2827). — Nadeln. F: 147°. Liefert mit Brom in Schwefelkohlenstoff ein bei 170° schmelzendes Produkt.

### 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{17}H_{16}O_2$ .

1. *Aminoderivat des  $\omega$ -Benzyl- $\omega$ -[ $\alpha$ -oxy-äthyliden]-acetophenons*  $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO \cdot C_6H_5) : C(OH) \cdot CH_3$ .

$\omega$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]- $\omega$ -[ $\alpha$ -oxy-äthyliden]-acetophenon  $C_{23}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CO \cdot C_6H_5) : C(OH) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]- $\alpha$ -benzoyl-aceton, S. 175.

2. *Aminoderivat des *ms*-Propenyl-benzoins*  $C_{17}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH : CH \cdot CH_3$ .

$\delta$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -oxo- $\alpha, \beta$ -diphenyl- $\gamma$ -amylen  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(C_6H_5)(OH) \cdot CH : C(NH_2) \cdot CH_3$ . Diese Formel kommt möglicherweise für das Monoimid des  $\beta$ -Oxy- $\alpha, \delta$ -dioxo- $\alpha, \beta$ -diphenyl-pentans (Bd. VIII, S. 337) in Betracht.

### k) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O_2$ .

*Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{17}H_{12}O_2$ .*

1. *Aminoderivat des 1.3-Diphenyl-cyclopentadien-(1.3)-ol-(2)-ons-(5)*  $C_{17}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_5H(OH) : O$ .

4 - Anilino - 1.3 - diphenyl - cyclopentadien - (1.3) - ol - (2) - on - (5)  $C_{23}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C \begin{array}{l} \diagup C(C_6H_5) \cdot C(OH) \\ \diagdown CO - C(C_6H_5) \end{array}$  ist desmotrop mit dem 4-Anil des 1.3-Diphenyl-cyclopentantrions-(2.4.5), Bd. XII, S. 213.

2. *Aminoderivat des 1.3-Diphenyl-cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-ons-(2)*  $C_{17}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2C_5H(OH) : O$ .

5 - Anilino - 1.3 - diphenyl - cyclopentadien - (3.5) - ol - (4) - on - (2)  $C_{23}H_{17}O_2N = HO \cdot C \begin{array}{l} \diagup C(C_6H_5) - CO \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5) \end{array}$  ist desmotrop mit dem 4-Anil des 1.3-Diphenyl-cyclopentantrions-(2.4.5), Bd. XII, S. 213.

3. *Aminoderivat des Phenyl-[2-oxy-naphthyl-(1)]-ketons*  $C_{17}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot OH$ .

[2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton  $C_{25}H_{21}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_6 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man führt mit Schwefelkohlenstoff übergossene p-Toluolsulfonfyl-anthraxisäure (Syst. No. 1902) durch Einw. von Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid über und behandelt dieses mit Methyl- $\beta$ -naphthyl-äther (Bd. VI, S. 640) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (ULLMANN, DENZLER, B. 39, 4338). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181°. Leicht löslich in Eisessig, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther und Ligroin. — Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure ein Sulfoderivat des [2-Amino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-ketons (Syst. No. 1928). Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150—180° entsteht 1.2-Benzo-acridon (Syst. No. 3190).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Chalkon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 478.



4. *Aminoderivate des Phenyl-[4-oxy-naphthyl-(1)]-ketons*  $C_{17}H_{15}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 207).

[2-Amino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton  $C_{18}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Erwärmen von [2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (s. u.) mit Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, B. 39, 4337). — Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol oder Benzol-Ligroin). F: 147°. Leicht löslich, außer in Ligroin. — Durch Diazotieren und Verkochen der Diazoniumsalzlösung entsteht Methoxy-chrysofluoren (Bd. VIII, S. 209) und [2-Oxy-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (Bd. VIII, S. 358).

[2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[4-methoxy-naphthyl-(1)]-keton  $C_{28}H_{21}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Man führt p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure mit Phosphorpentachlorid in Schwefelkohlenstoff in ihr Chlorid über und behandelt dieses mit Methyl- $\alpha$ -naphthyl-äther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (U., D., B. 39, 4337). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in heißem Alkohol, heißem Chloroform und heißem Eisessig, schwer in Äther und Ligroin.

### l) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_2$ .

4'.4''-Bis - dimethylamino - 8 - oxy - fuchson<sup>1)</sup>  $C_{23}H_{24}O_2N_2 =$

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C \begin{smallmatrix} \text{CH} : C(OH) \\ \text{CH} : CH \end{smallmatrix} > CO$ . Vielleicht ist dem Protoblau (Bd. XIII, S. 841)

die Formel  $[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C : C \begin{smallmatrix} \text{CH} : C(OH) \\ \text{CH} : CH \end{smallmatrix} > CO + H_2O$  zuzuschreiben.

### m) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_2$ .

ms-Oxy-ms-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron, ms-[4-Dimethylamino-phenyl]-oxanthranol  $C_{23}H_{19}O_2N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(OH)) \\ CO \end{smallmatrix} C_6F_4$ . B. Entsteht neben ms.ms-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-anthron (S. 129) aus Anthrachinon (Bd. VII, S. 781) und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (PADOVA, A. ch. [8] 19, 430). In geringer Menge durch Einw. von Dimethylanilin auf ms.ms-Dichlor-anthron (Bd. VII, S. 475) in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (HALLER, GUYOT, Bl. [3] 39, 461). — Gelbe Nadeln (krystallisiert aus Dimethylanilin, dann aus Pyridin). F: 258—259° (P.). Unlöslich in Chloroform, schwer löslich in Xylol, Essigsäure und Isoamylalkohol; löslich in konz. Schwefelsäure mit carminroter Farbe (P.).

### n) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-32}O_2$ .

#### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{26}H_{20}O_2$ .

1. *Aminoderivat des 4'-Oxy-2-benzoyl-triphenylmethans*  $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot OH$ .

4'-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan  $C_{31}H_{29}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 281.

2. *Aminoderivate des 2-Benzoyl-triphenylcarbinols*  $C_{26}H_{20}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5)_2$  (vgl. Bd. VIII, S. 233).

2-[4-(4-Dimethylamino-benzoyl)-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2,2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-2,4-benzo-furan-dihydrid-(2,5), 3-Oxy-1,1-diphenyl-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan  $C_{26}H_{20}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \begin{smallmatrix} \text{C}(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(OH)) \\ \text{C}(C_6H_5)_2 \end{smallmatrix} > O$ ). B. Sowohl aus dem normalen als auch aus dem Pseudomethylester der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1916 bzw.

<sup>1)</sup> Benennung des Fuchsons in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 530.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstein der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PÉREZ, A. ch. [9] 7, 347 ff., 360, 361; S. 84.

2644) durch Behandlung mit einem großen Überschuß von Phenylmagnesiumbromid in Äther; man zersetzt mit Wasser und neutralisiert sehr genau mit Säure (PÉARD, *C. r.* 143, 237; 146, 935). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 194°. Löslich in Benzolkohlenwasserstoffen, weniger in den Alkoholen, fast unlöslich in Äther und Aceton, unlöslich in Petroläther; löst sich in Säuren mit roter Farbe. Die so entstehenden roten Salze werden durch Wasser zersetzt. Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam in siedender alkoh. Lösung 2-[4-Dimethylamino- $\alpha$ -oxy-benzyl]-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 826). Wird auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu der siedenden methylalkoholischen oder äthylalkoholischen Lösung sehr leicht veräthert. Kondensiert sich mit Dimethylanilin zu 2,2-Diphenyl-5,5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3,4-benzo-furan-dihydrid-(2,5) (Syst. No. 2641). — Pikrat. F: 246° (Zers.). — Chloroplatinat. Rot.

Methyläther  $C_{26}H_{27}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot O \cdot CH_3$  bzw.  
 $C_6H_4 \cdot \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](O \cdot CH_3)}{C(C_6H_5)_2} \cdot O$ ). B. Auf Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zur siedenden methylalkoholischen Lösung von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2,2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3,4-benzo-furan-dihydrid-(2,5) (S. 244) (P., *C. r.* 143, 238). — Farblose Prismen (aus Benzol + Alkohol). F: 158°.

Äthyläther  $C_{30}H_{31}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot O \cdot C_2H_5$  bzw.  
 $C_6H_4 \cdot \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](O \cdot C_2H_5)}{C(C_2H_5)_2} \cdot O$ ). B. Analog dem Methyläther (P., *C. r.* 143, 238). — Farblose Prismen. F: 169°.

4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2-phenyl-2,5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3,4-benzo-furan-dihydrid-(2,5), 3-Oxy-1-phenyl-1,3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan  $C_{30}H_{30}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bzw.  $C_6H_4 \cdot \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH)}{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]} \cdot O$ ). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] 19, 318, 343. — B. Aus 1,2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Benzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (HALLER, GUYOT, *C. r.* 137, 607). — Weiße Krystallwarzen (aus Benzol + Petroläther). F: 140°. Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Petroläther. Bildet mit Säuren gut krystallisierende, in Wasser mit intensiv orangefarbener Farbe lösliche Salze.

— Liefert mit Hydroxylamin die Verbindung  $C_6H_4 \cdot \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \equiv N}{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]} \cdot O$  (Syst. No. 4376), mit Phenylhydrazin die Verbindung  $C_6H_4 \cdot \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \equiv N}{C(C_6H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]} \cdot N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3760). — Zinkchloriddoppelsalz. Rote Krystalle.

4,4''-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2,2,5-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-3,4-benzo-furan-dihydrid-(2,5), 3-Oxy-1,1,3-tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan  $C_{32}H_{32}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)$  bzw.  $C_6H_4 \cdot \frac{C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH)}{C(C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2)_2} \cdot O$ , Carbinolbase des Phthalgrüns. Zur Zusammensetzung vgl. HALLER, GUYOT, *C. r.* 125, 222; zur Konstitution vgl. H., G., *C. r.* 125, 1154; G., H., *A. ch.* [8] 19, 318, 343. B. Entsteht neben 4,4'-Bis-[dimethylamino]-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) und 5-Oxo-2,2-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3,4-benzo-furan-dihydrid-(2,5) („Dimethylanilinphthalein“) (Syst. No. 2643) bei mehrstündigem Erwärmen von 10 Tln. Phthalsäuredichlorid (Bd. IX, S. 805) mit 12 Tln. Dimethylanilin und 10–12 Tln. Zinkchlorid auf dem Wasserbade. Das in üblicher Weise erhaltene Basengemisch wird durch Destillation mit Wasserdampf von Dimethylanilin befreit und nach dem Trocknen in Benzol gelöst. Auf Zusatz von Ligroin zur Lösung krystallisiert das meiste Dimethylanilinphthalein aus. Nach Verdunsten des Filtrats verbleibt ein Öl, aus dem sich noch etwas derselben Verbindung abscheidet; sie wird durch Waschen mit wäßr. Ligroin isoliert. Aus der abfiltrierten Ligroinlösung krystallisiert beim Stehen 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan aus. In Lösung bleibt die Carbinolbase des Phthalgrüns noch mit Spuren der Nebenprodukte verunreinigt. Man reinigt sie durch Überführung in das salzsaure Farbsalz (Phthalgrün) (O. FISCHER, *B.* 12, 1692; *A.* 206, 103, 107). Phthalgrün entsteht auch durch Einw. von

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von PÉARD, *A. ch.* [9] 7, 369.

<sup>2)</sup> Zur Berücksichtigung der Auffassung als Benzofuranderivat vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von PÉARD, *A. ch.* [9] 7, 350, 352.

Dimethylanilin auf die Verbindung  $C_6H_4OCl_4$  vom Schmelzpunkt  $88^\circ$  (1.1.3.3-Tetrachlorphthalan) (Bd. IX, S. 808) bei Gegenwart von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung (H., G., *C. r.* 125, 222). Man löst 1 Tl. 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) heiß in 3 Tln. Dimethylanilin, läßt unter Rühren erkalten, gibt auf einmal ein Gemisch aus 1 Tl. Phosphoroxychlorid und 1 Tl. Dimethylanilin zu, entfernt nach einer Stunde das überschüssige Ausgangsmaterial durch 8–10 Tle. Schwefelkohlenstoff und zersetzt das zurückbleibende salzsaure Salz, das Phthalgrün (s. u.), mit Soda (H., G., *C. r.* 1903 I, 85; *C. r.* 187, 608). — Die freie Carbinolbase bildet weiße Nadeln (aus Chloroform + Alkohol), die sich an der Luft rasch grün färben; F:  $152^\circ$  (H., G., *C. r.* 1903 I, 86; *C. r.* 187, 609). Die Farbsalze der Formel  $C_{22}H_{24}ON_3(Ac)$ , z. B. das salzsaure Phthalgrün usw., kristallisieren sehr leicht, sind in kaltem Alkohol und heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser schwer löslich und enthalten Kristallwasser, das sie gegen  $120^\circ$  verlieren (HALLER, GUYOT, *C. r.* 1903 I, 85; *C. r.* 187, 609). Die wäßr. Lösungen der Salze  $C_{22}H_{24}ON_3(Ac)$  zeigen eine malachitgrüne, etwas bläuliche Farbe; bei Zusatz von Mineralsäuren schlägt die Farbe in Orange gelb um; hierbei entstehen mehrsaurige, gut kristallisierende Salze, welche aber durch Wasser dissoziiert werden (H., G., *C. r.* 125, 222). — Durch Einw. von Zinkstaub und Salzsäure auf die wäßr. Lösung des Phthalgrüns entsteht Leukophthalgrün (s. u.) (O. F.; H., G., *C. r.* 125, 223; 187, 609; *C. r.* 1903 I, 86). Die Carbinolbase des Phthalgrüns verbindet sich mit Hydroxylamin unter Bildung der Verbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : N \\ \searrow C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : O \end{matrix}$  (Syst. No. 4381), mit

Phenylhydrazin unter Bildung der Verbindung  $C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : N \\ \searrow C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : N \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 3766) (H., G., *C. r.* 1903 I, 86; *C. r.* 187, 609). — Farbsalze. Salzsaures Salz (Phthalgrün)  $[C_{22}H_{24}ON_3]Cl + H_2O$  (bei  $100^\circ$ ). Goldgelbe Blättchen oder Nadelchen (H., G., *C. r.* 125, 222), grüngelbe mikroskopische Nadeln (O. F.). Hygroskopisch (H., G., *C. r.* 125, 222). Ziemlich schwer löslich in Wasser (O. F.). — Salpetersaures Salz.  $[C_{22}H_{24}ON_3]NO_3$ . Goldgelbe Schüppchen (H., G., *C. r.* 125, 222). — Chloroplatinat  $2[C_{22}H_{24}ON_3]Cl + 6HCl + 3PtCl_4$ . Rote Blättchen (H., G., *C. r.* 125, 223).

4'-4''-Bis-dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan  $C_{22}H_{24}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]$  oder 2.2.5-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 1.1.3-Tris-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan  $C_{22}H_{24}ON_3 = C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ \searrow C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : O \end{matrix}$ , Leukophthalgrün<sup>1)</sup>.

B. Bei längerem Kochen von Phthalgrün mit Zinkstaub und Salzsäure; man übersättigt die vom Zinkstaub abfiltrierte Lösung mit Natronlauge, schüttelt mit Benzol aus, konzentriert die Benzollösung und fällt das Leukophthalgrün durch Äther (O. FISCHER, *A.* 206, 108). — Prismen. F:  $235-236^\circ$ . Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in heißem Benzol und Chloroform. — Wird durch Oxydationsmittel (alkoh. Chloranillösung usw.) in den Farbstoff übergeführt.

## 2. Aminoderivat des 4'-Methyl-2-benzoyl-triphenylcarbinols $C_{27}H_{28}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_5$ .

4''-Dimethylamino-4'-methyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-p-tolyl-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-p-tolyl-phthalan  $C_{31}H_{32}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bzw.

$C_6H_4 \begin{matrix} \swarrow C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : (OH) \\ \searrow C[C_6H_4 \cdot CH_3] : C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] : O \end{matrix}$ ). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] 19, 318, 343. — B. Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Toluol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (H., G., *C. r.* 187, 608). — Weiße Krystalle (aus Benzol + Petroläther). F:  $163-164^\circ$ . Leicht löslich in Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol, Äther und Petroläther. Bildet mit Säuren orangerot gefärbte Salze. — Reagiert analog dem 4'-Dimethylamino-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol (3-Oxy-1-phenyl-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalan) mit Hydroxylamin unter Bildung der Verbindung  $C_{27}H_{28}ON_2$  (Syst. No. 4376), mit Phenylhydrazin unter Bildung der Verbindung  $C_{27}H_{28}N_4$  (Syst. No. 3760).

## 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{25}H_{24}O_2$ .

1. **Aminoderivat des 4'-Äthyl-2-benzoyl-triphenylcarbinols**  $C_{25}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_5$ .

<sup>1)</sup> Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KOVACHE, *A. ch.* [9] 10, 233–236; SKIDEL, *B.* 61, 2267.

<sup>2)</sup> Vgl. Anm. 2 auf S. 245.

**4''-Dimethylamino-4'-äthyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol** bezw. **5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-äthyl-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5)**, **3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-äthyl-phenyl]-phthalan**  $C_{32}H_{34}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bezw.

$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C[C_6H_4 \cdot C_2H_5] \end{matrix} [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] > O^1$ ). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] 19, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Äthylbenzol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAEBLING, *Bl.* [3] 33, 1156). — Weißes Krystallpulver. F: 163° (G., St.). — Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin analog der vorangehenden Verbindung (G., St.).

**2. Aminoderivat des 3'.4'-Dimethyl-2-benzoyl-triphenylcarbinols**  $C_{28}H_{24}O_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2] \cdot C_6H_5$ .

**4''-Dimethylamino-3'.4'-dimethyl-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol** bezw. **5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[3.4-dimethyl-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5)**, **3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[3.4-dimethyl-phenyl]-phthalan**  $C_{33}H_{34}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)[C_6H_3(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bezw.  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH) \\ \diagup \quad \diagdown \\ C[C_6H_3(CH_3)_2] \end{matrix} [C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] > O^1$ ). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, *A. ch.* [8] 19, 318, 343. — *B.* Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und o-Xylol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAEBLING, *Bl.* [3] 33, 1155). — Weißes Krystallpulver. F: 185°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, vor allem in Benzol und dessen Homologen (G., St.). Bildet mit Mineralsäuren braunrote Salze (G., St.). Reagiert mit Hydroxylamin und mit Phenylhydrazin wie die vorangehenden Verbindungen (G., St.).

## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-4}O_3$ .

**4.5-Diamino-cyclopentanol-(2)-dion-(1.3)-diimid**  $C_5H_{10}ON_4 =$   
 $H_2N \cdot \begin{matrix} CH \\ | \\ C(NH) \end{matrix} > CH \cdot OH$  ist desmotrop mit 1.2.3.4-Tetraamino-cyclopentadien-(1.3)-ol-(5),  
*Bd.* XIII, S. 354.

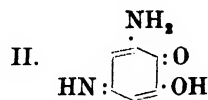
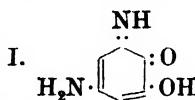
### b) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_3$ .

#### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_3$ .

##### 1. Aminoderivat des 3-Oxy-o-chinons

$C_6H_4O_3 = HO \cdot C_6H_3(:O)_2$  (*Bd.* VIII, S. 231).

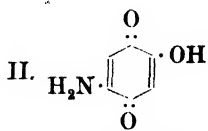
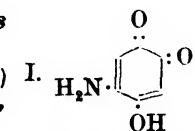
**5-Amino-3-oxy-o-chinon-imid-(I)**  $C_6H_5O_2N_2$  (Formel I) ist desmotrop mit 6-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(4) (Formel II), S. 251.



##### 2. Aminoderivat des 4-Oxy-o-chinons

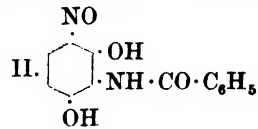
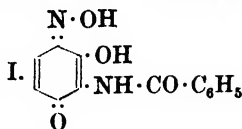
$C_6H_4O_3 = HO \cdot C_6H_3(:O)_2$  (*Bd.* VIII, S. 232).

**5-Amino-4-oxy-o-chinon**  $C_6H_5O_3N$  (Formel I) ist desmotrop mit 6-Amino-2-oxy-p-chinon (Formel II), S. 248.



##### 3. Aminoderivate des 2-Oxy-p-chinons

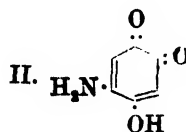
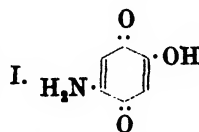
**3-Benzamino-2-oxy-p-chinon-oxim-(I)** bezw. **4-Nitroso-2-benzamino-resorcin**  $C_{15}H_{10}O_4N_2$ , Formel I bezw. II. *B.* Aus 2-Benzamino-resorcin



<sup>1)</sup> Vgl. Anm. 2 auf S. 245.

(Bd. XIII, S. 783) durch Natriumnitrit und Salzsäure (KAUFFMANN, DE PAY, B. 39, 326). — Rote Nadeln (aus Toluol). F: 208°. Unzersetzt löslich in Alkalien.

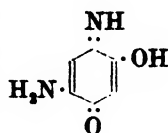
**5-Amino-2-oxy-p-quinon** bzw. **5-Amino-4-oxy-o-quinon**  $C_6H_5O_3N$ , Formel I bzw. II. B. Durch Erwärmen von 5-Amino-2-oxy-p-quinonimid-(1) (s. u.) mit verd. Natronlauge und Übersättigen mit Essigsäure (KEHRMANN, PRAGER, B. 40, 1237). — Schokoladenbraunes Krystallpulver.



Zersetzt sich bei ca. 280°; die Lösung in siedendem Wasser ist rot, die in viel siedendem Alkohol und Eisessig gelblichrot (K., P.). Die Lösungen in verdünnten Alkalien sind rot (K., P.). — Die braune Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Zusatz von viel Wasser rosa; beim Erwärmen fällt aus dieser verd. Lösung 2.5-Dioxy-quinon (Bd. VIII, S. 377) aus (K., P.). Kondensation mit 2-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 16): KEHRMANN, SCHWARZENBACH, B. 41, 474.

**5-Amino-2-oxy-p-quinon-imid-(1)**  $C_6H_5O_3N_2$ , s. nebenstehende

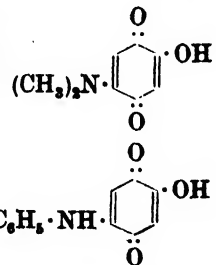
Formel. B. Beim Leiten von Luft in eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von salzsauerm 4.6-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) (TYPEKE, B. 16, 556; KEHRMANN, BETSCH, B. 30, 2102). — Flitter von der



Farbe des Kupferoxyduls (T.), violettbraune Blättchen (K., B.). Zersetzt sich bei 310—315° (K., B.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (T.). Löslich in Salzsäure mit fuchsinroter Farbe (T.). Die intensiv rotviolette Lösung

in konz. Schwefelsäure wird beim Verdünnen mit Wasser fuchsinrot; die Farbe ändert sich nicht beim Aufkochen (K., B.). — Wird von Zinn und Salzsäure in 4.6-Diamino-resorcin zurückverwandelt (T.). Erwärmt man Aminooxychinonimid mit der eben ausreichenden Menge verd. Natronlauge auf dem Wasserbade, bis es gelöst ist, und säuert mit Essigsäure an, so erhält man 5-Amino-2-oxy-p-quinon (s. o.) (KEHRMANN, PRAGER, B. 40, 1237). Erwärmt man Aminooxychinonimid einige Zeit mit 10 Tln. 10%iger Kalilauge oder Natronlauge auf 70°, so erhält man 2.5-Dioxy-quinon (Bd. VIII, S. 377) (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 2374). — Liefert auf eisengebeizter Wolle graubraune, seifenechte Lacke (MÖHLAU, STEIMMIG, C. 1904 II, 1353).

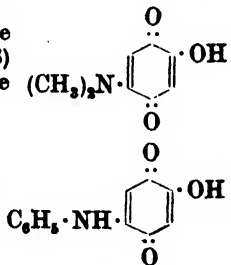
**5-Dimethylamino-2-oxy-p-quinon**  $C_8H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Schütteln von 2.5-Bis-dimethylamino-p-quinon (S. 138) mit kalter verdünnter Salzsäure (KEHRMANN, B. 23, 906). — Rote Krystalle.



**5-Anilino-2-oxy-p-quinon**  $C_{15}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel.

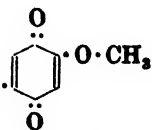
B. Man erwärmt 5-Anilino-2-oxy-p-quinon-anil-(1) (s. u.) mit sehr verd. Kalilauge, bis die anfangs dunkelrote Lösung heller geworden ist; man fällt die Lösung durch Säuren (ZINCKE, v. HAGEN, B. 18, 788). Durch Erwärmen von 2-Amino-5-anilino-p-quinon (S. 138) mit ganz verd. Natronlauge bis zur Lösung, neben 2.5-Dioxy-quinon (Bd. VIII, S. 377) (KEHRMANN, BAHATRIAN, B. 31, 2401). — Violett schimmernde Blättchen (aus Alkohol).

Zersetzt sich oberhalb 200°, ohne zu schmelzen (Z., v. H.). Schmilzt unter Zersetzung bei 228—230° (K., B.). Unlöslich in Wasser (K., B.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in Eisessig (Z., v. H.). Die alkoholische und die alkalische Lösung sind dunkelrot (K., B.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe (Z., v. H.). Beim Erwärmen mit sehr verd. Alkalilauge oder besser mit verd. Schwefelsäure entsteht 2.5-Dioxy-quinon (K., B. 23, 903; K., B.).



**5-Anilino-2-methoxy-p-quinon**  $C_{17}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende

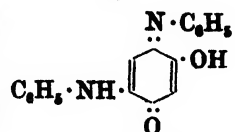
Formel. B. Aus 5-Anilino-2-oxy-p-quinon-anil-(1) beim Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (O. FISCHER, HEPP, C. 262, 253). — Braune Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.



**5-Anilino-2-oxy-p-quinon-anil-(1)**  $C_{15}H_{11}O_3N_2$ , s. nebenstehende

Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, B. 23, 902; O. FISCHER, HEPP, A. 262, 253; KEHRMANN, CORDONE, B. 46 [1913], 3014. —

B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitroso-resorcin (Bd. VIII, S. 235), 1 Mol.-Gew. Anilin, 2 Tln. Eisessig und 10 Tln. Alkohol auf 70°; man wäscht den Niederschlag mit verd. Alkohol und krystallisiert wiederholt aus Chloroform um (FÄVRE, Bl. [2] 39, 594). Beim Behandeln von 5-Anilino-2-methoxy-p-quinon-anil-(1) mit sehr verdünntem alkoholischem Kali (ZINCKE, v. HAGEN, B. 18, 788). — Stahlblaue Nadeln (aus Chloroform), die gegen 238—239° schmelzen (F.); metallglänzende Schuppen (aus alkoholisch-alkalischer Lösung durch Eisessig gefällt), die



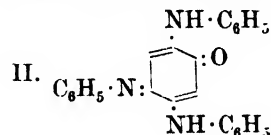
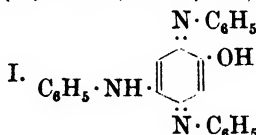
sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen (Z., v. H.). Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Chloroform und in kochendem Alkohol (Fè.). Löst sich in konz. Salzsäure oder Salpetersäure mit blauer Farbe (Fè.). — Wird von Zinn und Salzsäure nur sehr langsam angegriffen (Fè.). Beim Kochen mit wäßr. Kalilauge entsteht zunächst 5-Anilino-2-oxy-p-chinon (S. 248) (Z., v. H.) und schließlich 2,5-Dioxy-chinon (K.). Gibt beim Kochen mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure Anilin und 5-Anilino-2-methoxy-p-chinon (O. F., Hè.).

**5-Anilino-2-methoxy-p-chinon-anil-(1)**  $C_{19}H_{16}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(CH_3 \cdot O)C_6H_3(:O):N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2,5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure; man verdünnt mit Wasser und fällt mit Ammoniak aus (ZINCKE, v. HAGEN, B. 18, 788). Bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. Azophenin (S. 140) mit 50 Tln. Methylalkohol und 5 Tln. Schwefelsäure von 60° Bé auf 75–80° (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 677). — Braunrote Blätter. F: 188–189° (Z., v. H.). 194° (O. F., Hè.). — Wird durch Erwärmen mit verdünntem alkoholischem Kali in Methylalkohol und 5-Anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1) gespalten (Z., v. H.). Die Salze sind meist blau gefärbt und sehr löslich (Z., v. H.).

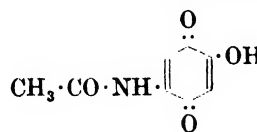
**5-Anilino-2-äthoxy-p-chinon-anil-(1)**  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(C_2H_5 \cdot O)C_6H_3(:O):N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2,5-Dianilino-p-chinon-monoanil mit Alkohol und konz. Schwefelsäure (Z., v. H., B. 18, 788). Man erwärmt 1 Tl. Azophenin, 100 Tle. Alkohol und 5 Tle. Schwefelsäure (60° Bé) 1 Stde. auf höchstens 70° (O. FISCHER, HEPP, B. 21, 676). — Rote Blätter oder Prismen. F: 134° (Z., v. H.), 137° (O. F., Hè.).

**5-Anilino-2-isobutyloxy-p-chinon-anil-(1)**  $C_{22}H_{22}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)[(CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot O]C_6H_3(:O):N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2,5-Dianilino-p-chinon-monoanil mit Isobutylalkohol und konz. Schwefelsäure (Z., v. H., B. 18, 788). — Rote Nadeln. F: 138°.

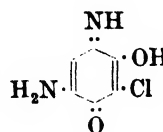
**5-Anilino-2-oxy-p-chinon-dianil**  
 $C_{24}H_{19}ON_3$  (Formel I). Vgl. hierzu den  
 Artikel 2,5-Dianilino-p-chinon-monoanil  
 $C_{24}H_{19}ON_3$  (Formel II), S. 139.



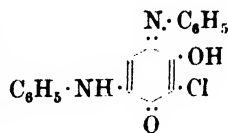
**5-Acetamino-2-oxy-p-chinon**  $C_9H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4,6-Bis-acetamino-resorcin-monoacetat (Bd. XIII, S. 788) durch Erwärmen mit Soda, Ansäuern der Lösung und Oxydation mit Eisenchlorid (NIETZKI, SCHMIDT, B. 22, 1657; vgl. KEHRMANN, BETSCH, B. 30, 2102). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 170°; sublimiert unzersetzt (N., SCH.).



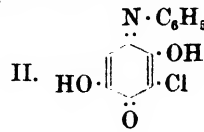
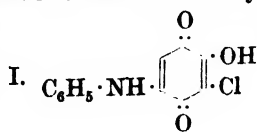
**3-Chlor-5-amino-2-oxy-p-chinon-imid-(1)**  $C_6H_5O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt die wäßr. Lösung des Zinndoppelsalzes des 2-Chlor-4,6-diamino-resorcins (Bd. XIII, S. 788) mit Eisenchlorid oder schüttelt dessen ammoniakalische Lösung mit Luft (KEHRMANN, J. pr. [2] 40, 496). — Braunviolette Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und in sehr verd. Säuren, sehr leicht löslich in Natronlauge. — Beim Kochen mit verd. Kalilauge entsteht 3-Chlor-2,5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 378).



**3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1)**  $C_{18}H_{13}O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, IDZKOWSKA, B. 32, 1070. — B. Durch 5 Minuten langes Kochen einer Lösung von 3-Chlor-2,5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 378) in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. Anilinacetat (KEHRMANN, B. 23, 900). — Schwarzgrüne Nadeln mit blauem Reflex. Schmilzt bei etwa 240° unter Zersetzung; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther, ziemlich leicht in siedendem Eisessig und Benzol; die smaragdgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Zusatz von wenig Wasser blau (K.). — Beim Kochen des Kaliumsalzes mit stark verdünnter Kalilauge entsteht 3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon bzw. 3-Chlor-2,5-dioxy-p-chinon-anil-(1) (s. u.) (K.).

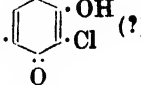


**3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon bzw. 3-Chlor-2,5-dioxy-p-chinon-anil-(1)**  $C_7H_5O_3NCl$ , Formel I bzw. II. B. Das Kaliumsalz entsteht beim Kochen des Kaliumsalzes des 3-Chlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anils-(1) (s. o.) mit stark verdünnter Kalilauge; man fällt die hellrot gewordene Lösung durch Salzsäure (KEHRMANN, B. 23, 901). — Blauschillernde Nadeln (aus Alkohol). Beim Kochen mit Alkalilauge entsteht 3-Chlor-2,5-dioxy-chinon (K.).





**3-Chlor-5-[2-benzamino-anilino]-2-oxy-p-chinon (P), N-[6-Chlor-5-oxy-p-chinonyl-(2)]-N'-benzoyl-o-phenyldiamin (P)**  $C_{19}H_{13}O_3N_2Cl$ , s.

nebenstehende Formel. *B.* Bei kurzem Erhitzen von  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot$   (?) einigen Tropfen Salzsäure angesäuert wäßr. Lösung auf dem Wasserbad (KEHRMANN, *B.* 28, 357). — Violette Täfelchen (aus Eisessig). *F.*: 237°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert beim Verseifen mit alkoh. Natronlauge das 1-Chlor-2.3-dioxy-phenazin  $C_{12}H_7O_2N_2Cl$  (Syst. No. 3538).

**3,6-Dichlor-5-amino-2-oxy-p-chinon, Chloranilaminsäure**

$C_6H_3O_3NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Ammoniumsalz entsteht beim Auflösen von Chloranil (Bd. VII, S. 636) in wäßr. Ammoniak; die freie Säure wird aus dem Ammoniumsalz durch Salzsäure abgeschieden (ERDMANN, *J. pr.* [1] 22, 287; *A.* 48, 319). — Schwarze Nadeln mit  $2\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser), die, zerrieben, ein dunkelviolett Pulver geben; löslich in Wasser und Alkohol mit violetter Farbe (E.). — Zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Alkalien in Ammoniak und Chloranilsäure (Bd. VIII, S. 379) (E.). —  $NH_4C_6H_3O_3NCl_2 + 4H_2O$ . Kastanienbraune Nadeln. Löslich in Wasser mit Purpurfarbe (E.). —  $AgC_6H_3O_3NCl_2$  (LAURENT, *Berzelius' Jahresbericht* 25 [1846], 849).

**3,6-Dichlor-5-isoamylamino-2-oxy-p-chinon**  $C_{11}H_{13}O_3NCl_2$ ,

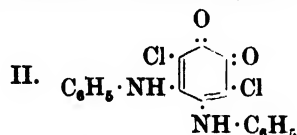
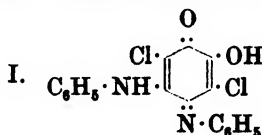
s. nebenstehende Formel. *B.* Aus seinem bei der Einw. von Isoamylamin auf die Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2Cl_2$  (Bd. IX, S. 158, Z. 10 v. u.) entstehenden Isoamylaminsalz durch verd. Salzsäure (JACKSON, TORREY, *B.* 30, 529; *Am.* 20, 410). — Schwarze Nadeln oder Platten (aus Benzol). *F.*: 188°; löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Ligroin, sehr wenig in Schwefelkohlenstoff (J., T., *Am.* 20, 415). — Salze: J., T., *Am.* 20, 410.  $AgC_{11}H_{13}O_3NCl_2 + 2H_2O$ . Olivgraue Nadeln. Das wasserfreie Salz ist rot. —  $Ba(C_{11}H_{13}O_3NCl_2)_2 + 2H_2O$ . Violette Platten. Werden im Vakuum bei 110° wasserfrei. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Isoamylaminsalz  $C_5H_{13}N + C_{11}H_{13}O_3NCl_2$ . Purpurrot.

**3,6-Dichlor-5-diisoamylamino-2-oxy-p-chinon**  $C_{16}H_{22}O_3NCl_2$ ,

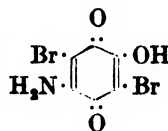
s. nebenstehende Formel. — Diisoamylaminsalz  $C_{10}H_{14}N + C_{16}H_{22}O_3NCl_2$ . *B.* Bei der Einw. von Diisoamylamin (Bd. IV, S. 182) auf die Benzollösung der Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2Cl_2$  (Bd. IX, S. 158, Z. 10 v. u.) (JACKSON, TORREY, *Am.* 20, 418). — Rötlichbraune Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 168–169°. Leicht löslich in Benzol, schwer in kaltem Ligroin.

**3,6-Dichlor-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(4)**

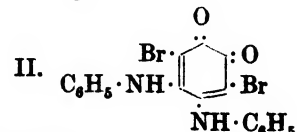
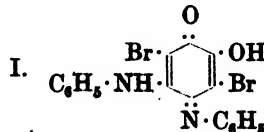
$C_{18}H_{13}O_3N_2Cl_2$ , Formel I. Vgl. hierzu den Artikel 3,6-Dichlor-4,5-dianilino-o-chinon  $C_{16}H_{11}O_3N_2Cl_2$  (Formel II), S. 133.



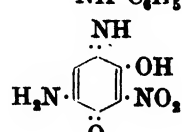
*B.* Aus Bromanil (Bd. VII, S. 642) und wäßr. Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 91, 313). — Fast schwarze Nadeln. — Das Ammoniumsalz bildet tief braunrote Nadeln.

**3,6-Dibrom-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(4)**

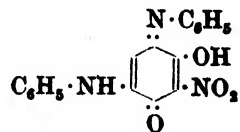
$C_{16}H_{11}O_3N_2Br_2$ , Formel I. Vgl. hierzu den Artikel 3,6-Dibrom-4,5-dianilino-o-chinon  $C_{14}H_9O_3N_2Br_2$  (Formel II), S. 133.



*B.* Beim Eintragen von 1 Tl. Salpetersäure (D: 1,4) in ein Gemisch aus 1 Tl. schwefelsaurem 4,6-Diamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) und 6–8 Tln. Eisessig (NIEZKI, SCHMIDT, *B.* 22, 1659). — Dunkelgelbe Nadeln. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Ammoniak und 3-Nitro-2.5-dioxy-chinon (Bd. VIII, S. 384).

**3-Nitro-5-anilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1)**  $C_{18}H_{13}O_3N_3$ ,

s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Anilinsalzes des 3-Nitro-2.5-dioxy-chinons (Bd. VIII, S. 384) mit Anilin, neben etwas 3-Nitro-2.5-dianilino-p-chinon (S. 145) (KEHRMANN, IDZKOWSKA, *B.* 32, 1071). — Stahlblaue Blätter (aus Eisessig). Sehr wenig löslich

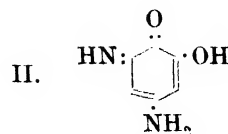
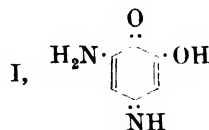


in siedendem Alkohol, unlöslich in Wasser. Lösung in Eisessig dunkelrot, in konz. Schwefelsäure blaugrün, in verd. Natronlauge rosarot.

**6-Amino-2-oxy-p-chinon-imid-(4)**

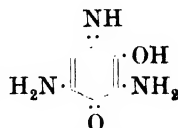
bezw. **5-Amino-3-oxy-o-chinon-imid-(1)**

$C_6H_6O_2N_2$ , Formel I bezw. II. B. Man zersetzt salzsaures 3.5-Diamino-brenzcatechin (Bd. XIII, S. 782) durch Ammoniak, wobei sich das in Freiheit gesetzte Diaminobrenzcatechin an der Luft oxydiert (NIETZKI, MOLL, B. 26, 2184). — Stahlblaue Nadeln.



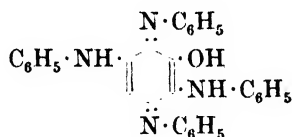
**3.5-Diamino-2-oxy-p-chinon-imid-(1)**  $C_6H_6O_2N_3$ , s. nebenstehende

Formel. B. Das salzsaure Salz scheidet sich auf Zusatz von Eisenchlorid zu einer konz. Lösung von salzsaurem 2.4.6-Triamino-resorcin (Bd. XIII, S. 788) oder beim Durchleiten von Luft durch eine wäbr. Lösung von salzsaurem 2.4.6-Triamino-resorcin ab; die freie Base wird durch Fällen des salzsauren Salzes mit Ammoniak erhalten (SCHREDER, A. 158, 250). — Grüne, metallglänzende Nadeln mit 1  $H_2O$ ; fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther; löslich in verd. Kalilauge mit blauer Farbe (SCH.). — Liefert mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 140–150° erhitzt Trioxychinon (Bd. VIII, S. 490) (MERZ, ZETTER, B. 12, 2040). —  $C_6H_6O_2N_3 + HCl$ . Rote Nadeln. In Wasser nicht besonders löslich; die Lösung wird durch Salzsäure gefällt (SCH.).



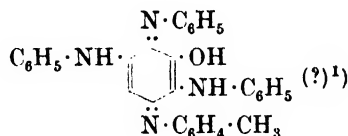
**3.6-Dianilino-2-oxy-p-chinon-dianil, Oxyazophenin**

$C_{30}H_{24}ON_4$ , s. nebenstehende Formel. Die Verbindung, der früher diese Konstitution zugeschrieben wurde, hat nach O. FISCHER, HEPP, A. 262, 249 nicht die Zusammensetzung  $C_{30}H_{24}ON_4$ , sondern die Zusammensetzung  $C_{24}H_{16}ON_3$  und ist als 2.5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) aufzufassen.



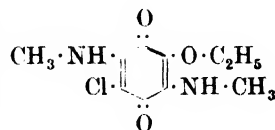
**3.6-Dianilino-2-oxy-p-chinon-anil-(1)-p-tolyl-**

**imid-(4)** (?)  $C_{31}H_{26}ON_4$  (?), s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Nitroso-3'-oxy-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 917), Anilin und salzsaurem Anilin auf dem Wasserbad (GNEHM, VEILLON, J. pr. [2] 65, 67). — Hellbraune Nadeln (aus Toluol). F: 190°.



**5-Chlor-3.6-bis-methylamino-2-äthoxy-p-chinon**

$C_{10}H_{13}O_3N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon (Bd. VIII, S. 387) mit einem geringen Überschuß von Methylamin (KEHRMANN, J. pr. [2] 43, 264). — Bräunlichgrüne Blättchen. Schmilzt unscharf bei 210° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol.



**5-Chlor-3.6-bis-dimethylamino-2-äthoxy-p-chinon**

$C_{12}H_{17}O_3N_2Cl$  =  $[(CH_3)_2N]_2C_6Cl(O·C_2H_5)(:O)_2$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon mit einem geringen Überschuß von Dimethylamin (KEHRMANN, J. pr. [2] 43, 264). — Dunkelbraungrüne Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). Schmilzt unscharf bei 90–91°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser, äußerst leicht in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol.

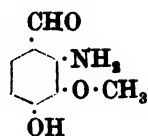
**5-Chlor-3.6-dianilino-2-äthoxy-p-chinon**  $C_{20}H_{17}O_3N_2Cl$  =  $(C_6H_5·NH)_2C_6Cl(O·C_2H_5)(:O)_2$ . B. Beim Kochen einer mit viel Anilin versetzten alkoh. Lösung von 3.5-Dichlor-2.6-diäthoxy-chinon (KEHRMANN, J. pr. [2] 40, 371; 43, 261). — Stahlblaue Nadeln (aus Eisessig). F: 232–233°; sublimiert zum Tl. unzersetzt; ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Eisessig und Benzol; unlöslich in wäbr. Kalilauge, löslich in alkoholischer; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett (K., J. pr. [2] 43, 262).

## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_7H_6O_3$ .

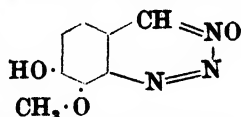
1. **Aminoderivate des 3.4-Dioxy-benzaldehyds**  $C_7H_6O_3$  =  $(HO)_2C_6H_3·CHO$  (Bd. VIII, S. 246).

1) Zur Frage der Zusammensetzung und der Konstitution dieser Verbindung vgl. die vorstehende Angabe über das vermeintliche 3.6-Dianilino-2-oxy-p-chinon-dianil.

**2-Amino-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Amino-vanillin<sup>1)</sup>**  $C_8H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-vanillin (Bd. VIII, S. 261) mit Ferrosulfat und Ammoniak (SUMULEANU, *C.* 1908 II, 31). — Krystalle (aus Benzol). F: 128—129°; löslich in Alkohol und Äther, löslich in 20 Tln. Benzol und in 10 Tln. Wasser (S.). — Kondensiert sich mit 2-Nitrophenylessigsäure (Bd. IX, S. 454) in Gegenwart von Essigsäureanhydrid zu 8-Methoxy-7-acetoxy-3-[2-nitro-phenyl]-carbostyryl (Syst. No. 3240) (PSCHORR, *B.* 39, 3122).



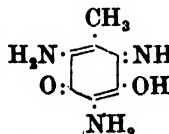
**Oxim**  $C_8H_{10}O_3N_2 = (H_2N)(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:N \cdot OH$ . Nadeln (aus Benzol). F: 151—152°; leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in Wasser und Äther, unlöslich in Petroläther (SUMULEANU, *C.* 1903 II, 31). — Die Lösung in konz. Salzsäure gibt mit Natriumnitrit in der Kälte das Oxy-methoxy-benzotriazin-N-oxyl der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3856) (SU.; vgl. MEISENHEIMER, SENN, ZIMMERMANN, *B.* 60 [1927], 1739).



**2-Acetamino-4-oxy-3-methoxy-benzaldehyd, 2-Acetamino-vanillin<sup>1)</sup>**  $C_9H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CHO$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 97° (SUMULEANU, *C.* 1903 II, 31).

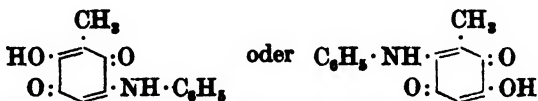
**2. Aminoderivat des 6-Oxy-2-methyl-p-quinons**  $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)(:O)_2$  (Bd. VIII, S. 264). Vgl. auch No. 3.

**3,5-Diamino-6-oxy-2-methyl-p-quinon-imid-(1), 3,5-Diamino-6-oxy-toluchinon-imid-(1)<sup>2)</sup>**  $C_7H_6O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man bringt 3%iges Natriumamalgam in kleinen Anteilen in eine Lösung von 1 Tl. iso-Trinitro-orein (Bd. VI, S. 890) in 40—50 Tln. Wasser, schüttelt die dabei erhaltene farblose Lösung mit Luft und unterbricht das Schütteln, sobald die Lösung eine blaue Farbe angenommen hat; dann fügt man überschüssige Salzsäure hinzu und zerlegt das ausgeschiedene salzsaure Salz mit schwach überschüssigem Ammoniak (STENHOUSE, *A.* 167, 167). — Dunkelgrüne, metallglänzende Nadeln mit  $2H_2O$ . Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser. Etwas löslich in starkem Ammoniak, leicht in Natronlauge mit tiefblauer Farbe. — Zersetzt sich beim Kochen mit Natronlauge unter Entwicklung von Ammoniak. Geht beim Behandeln mit Natriumamalgam oder mit Schwefelammonium in Triaminoorein (Bd. XIII, S. 799) über. —  $C_7H_6O_3N_2 + HCl + H_2O$ . Bräunlichrote Nadeln. Unlöslich in Alkohol und Äther, mäßig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem, jedoch unter teilweiser Zersetzung. Wird aus der wäßr. Lösung durch Salzsäure fast vollständig ausgefällt. Das Salz löst sich aber leicht in warmer konz. Salzsäure. —  $2C_7H_6O_3N_2 + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Purpurfarbige Blättchen. In Wasser weniger löslich als das Hydrochlorid. Das oxalsaure und das pikrinsaure Salz sind in Wasser wenig löslich.

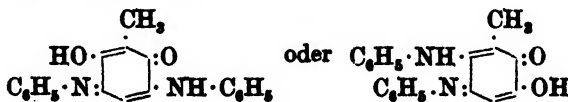


**3. Aminoderivate des 3- oder des 6-Oxy-2-methyl-p-quinons**  $C_7H_6O_3 = CH_3 \cdot C_6H_3(OH)(:O)_2$ . Vgl. auch No. 2.

**6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-2-methyl-p-quinon, 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon<sup>2)</sup>**  $C_{11}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formeln. *B.* Beim Kochen von 3,6-Dianilino-toluchinon (S. 150) mit 20%iger alkoh. Schwefelsäure (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1560). — Tiefblaue Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei 250°. Verbindet sich mit Basen; die Salze der schweren Metalle sind meist unlöslich in Wasser. Die Darstellung eines Alkyl- oder Acetylderivates gelang nicht.



**6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-2-methyl-p-quinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon-anil-(4)<sup>2)</sup>**  $C_{12}H_{11}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formeln. *B.* Durch Behandeln von 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-methoxy-toluchinon-anil-(4) (S. 253) mit Säuren oder Alkalien in alkoh. Lösung (v. HAGEN, ZINCKE, *B.* 16, 1561). — Bräunliche Nadeln (aus heißer Essigsäure). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in reinem Alkohol, reichlicher in saurehaltigem und daraus durch Wasser als ein grüner Niederschlag ausfallend. Löslich



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Vanillin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VIII, S. 247.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, in konz. Salzsäure mit blaugrüner Farbe. Liefert mit Basen schwer lösliche Salze. Zerfällt bei längerem Stehen mit verd. Kalilauge in Anilin und 3,6-Dioxy-toluchinon (Bd. VIII, S. 392).

**6 oder 3-Anilino-3 oder 6-methoxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-methoxy-toluchinon-anil-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{20}H_{18}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot CH_3)(:O):N \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3,6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) (S. 150), Methylalkohol und Schwefelsäure, analog der entsprechenden Äthoxyverbindung (s. u.) (v. HAGEN, ZINCKE, B. 16, 1561). — Braunrote Nadeln (aus Alkohol). F: 131°.

**6 oder 3-Anilino-3 oder 6-äthoxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-äthoxy-toluchinon-anil-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NH \cdot C_6H_5)(O \cdot C_2H_5)(:O):N \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 3,6-Dianilino-toluchinon-anil-(4) mit 30–40%iger alkoh. Schwefelsäure; man verdünnt mit Wasser, filtriert das hierbei sich ausscheidende 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon-anil-(4) ab, fällt das Filtrat mit Ammoniak und kristallisiert den Niederschlag aus Alkohol um (v. HAGEN, ZINCKE, B. 16, 1560; FISCHER, HEPP, B. 21, 679). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 115–116° (v. HA., Z.), 117° (F., HE.). Löst sich in verd. Säuren mit tiefblauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe (v. HA., Z.). Zerfällt beim Behandeln (in alkoh. Lösung) mit Säuren oder Basen in 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-oxy-toluchinon-anil-(4) und Äthylalkohol (v. HA., Z.). —  $2 C_{21}H_{20}O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Blaue Krystallkörner (aus Alkohol) (v. HA., Z.).

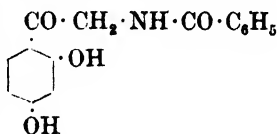
**6 oder 3-Anilino-3 oder 6-isobutyloxy-2-methyl-p-chinon-anil-(4), 6 oder 3-Anilino-3 oder 6-isobutyloxy-toluchinon-anil-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{24}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H(NH \cdot C_6H_5)[O \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2](:O):N \cdot C_6H_5$ . B. Analog derjenigen der vorangehenden Verbindung (v. HAGEN, ZINCKE, B. 16, 1561). — Rote Nadeln. F: 117°.

### 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_8H_8O_3$ .

**1. Aminoderivate des 2,4-Dioxy-acetophenons**  $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 266).

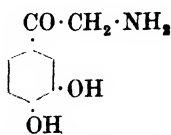
**eso-Amino-2,4-dioxy-acetophenon, eso-Amino-resacetophenon, eso-Amino-4-acetyl-resorcin**  $C_8H_8O_3N = (H_2N)(HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von eso-Nitro-resacetophenon (Bd. VIII, S. 270) mit Zinn und Salzsäure (NENCKI, SIEBER, J. pr. [2] 23, 537). —  $C_8H_8O_3N + HCl$ . Prismen (aus Wasser). Oxydiert sich leicht an der Luft.

**ω-Benzamino-2,4-dioxy-acetophenon, ω-Benzamino-resacetophenon, 4-Hippuryl-resorcin**  $C_{15}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel<sup>2)</sup>. B. Neben den beiden O-Hippuryl-derivaten des Resorcins (Bd. IX, S. 235) beim Erwärmen von 40 g Resorcin mit 48 g Hippurylchlorid (Bd. IX, S. 235) auf dem Wasserbad; man zieht das Gemisch mit kaltem Essigester aus, in dem sich das Mono-O-hippuryl-resorcin löst; den in Essigester unlöslichen Anteil laugt man mit verd. Natronlauge aus, wobei 4-Hippuryl-resorcin in Lösung geht, das O,O-Dihippuryl-resorcin ungelöst bleibt (E. FISCHER, B. 36, 2931). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich gegen 255° (korr.) und schmilzt bei raschem Erhitzen gegen 274° (korr.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol; löslich in heißem Eisessig. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid braunrot. Viel beständiger gegen heiße Salzsäure als das isomere O-Hippuryl-resorcin.



**2. Aminoderivate des 3,4-Dioxy-acetophenons**  $C_8H_8O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 262).

**ω-Amino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-Aminoacetyl-brenzcatechin**  $C_8H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 273) und konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Höchstes Farbw., D. R. P. 155632; C. 1904 II, 1487; STOLZ, B. 37, 4154). Beim Erhitzen von 4-Benzaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther (S. 255) oder -diäthyläther (S. 255) mit verd. Mineralsäuren (BAYER & Co., D. R. P. 189483; C. 1907 II, 2004). Durch Reduktion von 4-Nitroacetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 274) (H. F., D. R. P. 195814; C. 1908 I, 1225). — Krystallpulver. Färbt sich von 200° ab dunkel und zersetzt sich gegen 300° (St.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Toluchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 645.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [I. I. 1910] erschienenen Arbeiten von TUTIN, Soc. 97, 2516; SONN, FALKENHEIM, B. 55, 2981 und einer Privatmitteilung von SONN.

und Äther (H. F., D. R. P. 155632; Str.). Das salzsaure Salz färbt sich mit Eisenchlorid grün (Str.). — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre Aminomethyl-[3,4-dioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 830) (H. F., D. R. P. 157300; C. 1905 I, 315). Liefert mit Hydroxylamin in essigsaurer Lösung 3,4-Dioxy-phenylglyoxim (Bd. VIII, S. 402) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 195656; C. 1908 I, 1435). — 4-[Aminoacetyl]-brenzcatechin wirkt physiologisch ähnlich wie Adrenalin, aber schwächer (LOEWI, MEYER, A. Pth. 53, 213). —  $C_8H_9O_3N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen  $260^\circ$  unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 155632; Str.).

$\omega$ -Amino-3,4-dimethoxy-acetophenon,  $\omega$ -Amino-acetoveratron, 4-Aminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von  $\omega$ -Isonitroso-acetoveratron (Bd. VIII, S. 401) in Alkohol mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (PICTET, GAMS, C. r. 149, 212; B. 42, 2947). — Die freie Base ist unbeständig. —  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$ . Gelbe Krystalle (aus wäBr. Alkohol). Schmilzt bei  $185^\circ$  unter Rotfärbung. Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $177^\circ$ . — Chloroplatinat. Bräunlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb  $200^\circ$  unter Zersetzung.

$\omega$ -Methylamino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-Methylaminoacetyl-brenzcatechin, Adrenalin  $C_9H_{11}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Methylamin (unter intermediärer Bildung des Methylaminsalzes des 4-Chloracetyl-brenzcatechins) (Höchstes Farb., D. R. P. 152814; C. 1904 II, 270; STOLZ, B. 37, 4152; FRIEDMANN, B. Ph. P. 8, 93; 8, 114). Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin-diacetat (Bd. VIII, S. 274) und Methylamin (VOSWINCKEL, B. 42, 4653 Anm.). Entsteht in Form des O.O.N-Tribenzolsulfonyl-adrenalons (S. 256) durch Oxydation von Tribenzolsulfonyl-l-adrenalin (Bd. XIII, S. 833) in Eisessig mit Chromsäure (FRIEDMANN, B. Ph. P. 8, 106). — Nadeln. Färbt sich von  $200^\circ$  ab dunkel; zersetzt sich gegen  $230^\circ$  (H. F., D. R. P. 152814; Str.), bei  $235$ — $236^\circ$  (FRIEDMANN, B. Ph. P. 8, 115). Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther (H. F., D. R. P. 152814; Str.). Die wäBr. Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Eisenchlorid eine smaragdgrüne Färbung (H. F., D. R. P. 152814; Str.). Bei der Reduktion mit Aluminiumspänen in Gegenwart von Mercurisulfat und Schwefelsäure entsteht dl-Adrenalin (Bd. XIII, S. 832) (Höchstes Farb., D. R. P. 157300; C. 1905 I, 315; vgl. dazu DAKIN, C. 1905 II, 57, 1458). — Adrenalin wirkt physiologisch ähnlich wie Adrenalin, aber wesentlich schwächer (LOEWI, MEYER, A. Pth. 53, 214; C. 1905 II, 1111; FRIEDMANN, B. Ph. P. 8, 115). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl + H_2O$ . Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $240^\circ$  (H. F., D. R. P. 152814; Str.), F:  $243$ — $244^\circ$  (FRIEDMANN, B. Ph. P. 8, 114). Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 152814; Str.). —  $2 C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4$ . Blättchen (aus Wasser) (Str.).

$\omega$ -Dimethylamino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-Dimethylaminoacetyl-brenzcatechin  $C_{10}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin (Bd. VIII, S. 273) und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin in Alkohol (DZIERZGOWSKI, ZK. 26, 277; B. 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; Frdl. 3, 858). — Bei der elektrolitischen Reduktion entsteht Dimethylaminomethyl-[3,4-dioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833) (Höchstes Farb., D. R. P. 157300; C. 1905 I, 315). Gibt mit Hydroxylamin 3,4-Dioxy-phenylglyoxim (Bd. VIII, S. 402) (Chem. Fabr. SCHERING, D. R. P. 195657; C. 1908 I, 1435). —  $C_{10}H_{15}O_3N + HCl$ . F:  $232^\circ$  (D.). — Oxalat  $C_{10}H_{15}O_3N + C_2H_2O_4$ . Schmilzt bei  $235^\circ$  unter teilweiser Zersetzung (D.).

Trimethyl-[3,4-dioxy-phenacyl]-ammoniumchlorid  $C_{11}H_{14}O_3NCl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3Cl$ . B. Man erwärmt eine wäBr. Lösung von Trimethylamin mit 4-Chloracetyl-brenzcatechin einige Stunden und engt nach Zusatz von 1—2 Tropfen verd. Salzsäure ein (DAKIN, C. 1905 II, 1459). — Krystalle (aus Alkohol durch Äther). — Steigert den Blutdruck.

$\omega$ -Äthylamino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-Äthylaminoacetyl-brenzcatechin  $C_{10}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . Bezeichnung als „Homorenon“: ZERNIK, C. 1909 I, 1185. — B. Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und Äthylamin (Höchstes Farb., D. R. P. 152814; C. 1904 II, 270; STOLZ, B. 37, 4153; ZERNIK, C. 1909 I, 1185). — Krystalle. Schmilzt bei  $185^\circ$  unter Zersetzung (Str.). Färbt sich mit Eisenchlorid grün (H. F., D. R. P. 152814; Str.). — Gibt bei der elektrolitischen Reduktion Äthylaminomethyl-[3,4-dioxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833) (H. F., D. R. P. 157300; C. 1905 I, 315). — 4-Äthylaminoacetyl-brenzcatechin wirkt physiologisch ähnlich wie Adrenalin, aber schwächer (LOEWI, MEYER, A. Pth. 53, 213). —  $C_{10}H_{15}O_3N + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei etwa  $260^\circ$  unter Zersetzung; leicht löslich in warmem Wasser, mäßig in kaltem Wasser und sehr wenig in kaltem Alkohol (H. F., D. R. P. 152814; Str.). —  $2 C_{10}H_{15}O_3N + H_2SO_4$ . Prismen oder Nadelchen (aus Wasser) (Str.).

**$\omega$ -n-Heptylamino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-n-Heptylaminoacetyl-brenzcatechin**  $C_{15}H_{23}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. eines Überschusses von n-Heptylamin (Bd. IV, S. 193) auf 4-Chloracetyl-brenzcatechin-diacetat (Bd. VIII, S. 274) (DAKIN, C. 1905 II, 1459). — F: 125°. Bildet kristallisierte Salze.

**$\omega$ -Anilino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-Anilinoacetyl-brenzcatechin**  $C_{14}H_{13}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 50 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin mit 52 g Anilin (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 279; B. 26 Ref., 812). — Grün-gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 149° (D., *Ж.* 25, 279; B. 26 Ref., 812), 160° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 858). Löslich in Alkohol (D., *Ж.* 25, 279; B. 26 Ref., 812). —  $2 C_{14}H_{13}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Wasser). F: 208° (D., B. 27, 1986).

**$\omega$ -Methylanilino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-[Methylanilino-acetyl]-brenzcatechin**  $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 18 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin, gelöst in Alkohol, und 22 g Methylanilin (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 280; B. 26 Ref., 812). — Gelb-grüne Prismen. F: 155°. Leicht löslich in Alkohol. —  $C_{15}H_{15}O_3N + HCl$ . Prismen. F: 172°.

**Dimethyl-phenyl-[3,4-dioxy-phenacyl]-ammoniumchlorid**  $C_{16}H_{18}O_3NCl = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$ . B. Aus 18 g 4-Chloracetyl-brenzcatechin, 12 g Dimethylanilin und 50 ccm absol. Alkohol (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 281; B. 26 Ref., 812). — Prismen. Schmilzt nicht unzersetzt bei 162° (D.); F: 182° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 858).

**$\omega$ -Benzylamino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-Benzylaminoacetyl-brenzcatechin**  $C_{15}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Einw. von Benzylamin auf 4-Chloracetyl-brenzcatechin (DAKIN, C. 1905 II, 1459). — Kristalle. Leicht löslich in Alkohol.

**$\omega$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-3,4-dioxy-acetophenon, 4-[ $\alpha$ -Naphthylamino-acetyl]-brenzcatechin**  $C_{18}H_{15}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. 4-Chloracetyl-brenzcatechin auf 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Naphthylamin in wenig Alkohol (DAKIN, C. 1905 II, 1459). — Gelbgrüne Krystalle. Wenig löslich in verd. Alkohol. Schwache Base.

**$\omega$ -[ $\beta$ -Oxy-äthylamino]-3,4-dioxy-acetophenon, 4-[ $\beta$ -Oxy-äthylamino]-acetyl-brenzcatechin**  $C_{10}H_{13}O_4N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und  $\beta$ -Oxy-äthylamin (Bd. IV, S. 274) (Höchstler Farb., D. R. P. 152814; C. 1904 II, 270). — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol). F: 197°. Leicht löslich in Wasser, schwer in kaltem Alkohol.

**$\omega$ -p-Phenetidino-3,4-dioxy-acetophenon, 4-[p-Phenetidino-acetyl]-brenzcatechin**  $C_{16}H_{17}O_3N = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Chloracetyl-brenzcatechin und p-Phenetidin in alkoh. Lösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdl.* 3, 858). — F: 105°.

**$\omega$ -Benzamino-3,4-dimethoxy-acetophenon,  $\omega$ -Benzamino-acetoveratron, 4-Benzaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther**  $C_{17}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Veratrol (Bd. VI, S. 771), Hippursäurechlorid (Bd. IX, S. 235) und Aluminiumchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 185598; C. 1907 II, 654). Aus salzsaurem  $\omega$ -Amino-acetoveratron (S. 254), Benzoylchlorid und Kalilauge (PICTET, GAMS, B. 42, 2948). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (B. & Co.), 156° (P., G.). Unlöslich in kaltem Wasser, mäßig in warmem Wasser, leicht löslich in Benzol (P., G.). — Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäuren entsteht 4-Aminoacetyl-brenzcatechin (S. 253) (B. & Co., D. R. P. 189483; C. 1907 II, 2004), bei kurzem Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad entsteht 2-Phenyl-5-[3,4-dimethoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4253) (ROBINSON, *Soc.* 95, 2172).

**$\omega$ -Benzamino-3,4-diäthoxy-acetophenon, 4-Benzaminoacetyl-brenzcatechin-diäthyläther**  $C_{19}H_{21}O_4N = (C_2H_5 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus Brenzcatechin-diäthyläther, Hippursäurechlorid und Aluminiumchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 185598; C. 1907 II, 654). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152°.

**$\omega$ -Phenacetamino-3,4-dimethoxy-acetophenon,  $\omega$ -Phenacetamino-acetoveratron, 4-Phenacetaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther**  $C_{18}H_{19}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ . B. Aus dem Zinnchloriddoppelsalz des  $\omega$ -Amino-acetoveratrons (S. 254) in Wasser mit Phenylessigsäurechlorid (Bd. IX, S. 436) und Kalilauge unter Kühlung (ROBINSON, *Soc.* 95, 2172). — Nadeln oder Prismen (aus Methylalkohol). F: 135°. — Gibt mit konz. Schwefelsäure 2-Benzyl-5-[3,4-dimethoxy-phenyl]-oxazol (Syst. No. 4253).

**$\omega$ -[3,4-Dimethoxy-phenacetamino]-3,4-dimethoxy-acetophenon,  $\omega$ -Homoveratroylamino-acetoveratron, 4-Homoveratroylaminoacetyl-brenzcatechin-dimethyläther**  $C_{20}H_{23}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus salzsaurem  $\omega$ -Amino-acetoveratron in Wasser und Homoveratroylchlorid (Bd. X, S. 409) in Gegenwart von Kalilauge (PICTET, GAMS, C. r. 149, 212; B. 42, 2950). — Blättchen (aus Benzol). F: 142°. Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol, Chloroform. Farblos löslich in konz. Schwefelsäure; die Lösung wird beim Erwärmen erst gelbgrün, dann schmutziggelb. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in durch Zusatz von



Eisessig neutral gehaltener alkoholischer Lösung bei 40–50° Homoveratroylaminomethyl-[3,4-dimethoxy-phenyl]-carbinol (Bd. XIII, S. 833).

$\omega$  - [Benzolsulfonyl - methylamino] - 3,4 - dibenzolsulfonyloxy - acetophenon, 4 - [(Benzolsulfonyl - methylamino) - acetyl] - brenzcatechin-dibenzolsulfonat,  $O.O.N^{\circ}$  - Tribenzolsulfonyl-adrenalin  $C_{37}H_{32}O_8N_2 = (C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot O) \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Man erwärmt 4 g Tribenzolsulfonyl-l-adrenalin (Bd. XIII, S. 833), gelöst in 20 ccm Eisessig, mit einer Lösung von 1,5 g Chromsäure in Eisessig 2 Stdn. auf dem Wasserbade; die abgekühlte Lösung gießt man in 300 ccm Wasser, filtriert das ausgeschiedene Produkt ab, erwärmt es mit 10 ccm 5%igen Ammoniaks auf dem Wasserbade und gießt den milchigen ammoniakalischen Auszug von dem öligen Rückstand ab; letzteren übergießt man mit Wasser, wobei er erstarrt; man löst in Eisessig und fällt mit Wasser; man läßt die Substanz aus Eisessig-Lösung durch mehrwöchige Abkühlung auskristallisieren und kristallisiert sie aus absol. Alkohol um (FRIEDMANN, B. Ph. P. 8, 109). Aus salzsaurem Adrenalin mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge (F.). — Doppelbrechende Nadeln mit scharfen Querlinien oder dreiseitige, zu Drusen vereinigte Plättchen. F: 106–107°. Sehr leicht löslich in Aceton, Chloroform, Pyridin, leicht in heißem Benzol, heißem Essigester, heißem Eisessig, ziemlich leicht in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Petroläther, Wasser. Unlöslich in Säuren und Alkalien. — Bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig entsteht eine Substanz vom Schmelzpunkt 196–197°.

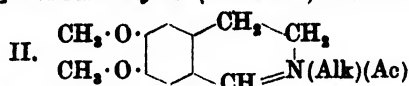
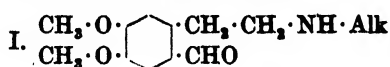
#### 4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_9H_{10}O_3$ .

1. *Aminoderivat des 3,4-Dioxy-phenylacetons*  $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$  (Bd. VIII, S. 281).

$\alpha'$  - Amino- $\alpha$  - [3,4-dimethoxy-phenyl]-acetone  $C_{11}H_{14}O_3N$ ,  $\begin{array}{c} CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2 \\ | \\ \text{C}_6H_3(OCH_3)_2 \end{array}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus  $\alpha'$ -Nitro- $\alpha$  - [3,4-dimethoxy-phenyl]-acetone (Bd. VIII, S. 282) in Alkohol mit Zinnchlorür und Salzsäure (RIMINI, G. 34 II, 289). — Pikrat  $C_{11}H_{14}O_3N + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 153° (Zers.).

2. *Aminoderivate des 4,5-Dioxy-2-äthyl-benzaldehyds*  $C_9H_{10}O_3 = (HO)_2C_6H_3(C_2H_5) \cdot CHO$ .

4,5-Dimethoxy-2- $[\beta$ -alkylamino-äthyl]-benzaldehyde (Formel I) sind bei ihren



Salzen, den 6,7-Dimethoxy-2-alkyl-3,4-dihydro-isochinoliniumsalzen (Formel II), Syst. No. 3136, eingeordnet.

#### 5. Aminoderivate des 3-Oxy-2-methyl-5-isopropyl-p-quinons $C_{10}H_{12}O_3$ (Bd. VIII, S. 284).

6-Amino-3-oxy-2-methyl-5-isopropyl-p-quinon, 6-Amino-3-oxy-thymochinon<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{12}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer alkalischen Lösung von 3-Oxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 284) mit salzsaurem Hydroxylamin (KOWALSKI, B. 25, 1661). — Braune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 190°. Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 180° entsteht 3,6-Dioxy-thymochinon (Bd. VIII, S. 399).

6-Anilino-3-oxy-2-methyl-5-isopropyl-p-quinon, 6-Anilino-3-oxy-thymochinon<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}O_3$ . B. Beim Kochen von 3-Oxy-thymochinon mit Anilin und Alkohol (oder Eisessig); man fällt mit Wasser und kristallisiert den Niederschlag aus Alkohol oder verd. Essigsäure um (SCHULZ, B. 16, 902). — Schwarze violette Nadeln. F: 134° bis 135°; leicht löslich in Chloroform und Benzol mit tieferer Farbe; löst sich in Ammoniak und Alkalicarbonaten mit blauvioletter Farbe (SCH.). — Zerfällt beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure in Anilin und 3,6-Dioxy-thymochinon (SCH.). Durch 2-tägiges Erhitzen mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr im Wasserbad entsteht 3,6-Diamino-thymochinon (S. 153) (ANSCHÜTZ, LEATHER, A. 237, 115). Beim Kochen mit Anilin in alkoh. Lösung wird eine bei 158° schmelzende Verbindung gebildet (SCH.).

6-p-Toluidino-3-oxy-2-methyl-5-isopropyl-p-quinon, 6-p-Toluidino-3-oxy-thymochinon<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{14}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_{11}O_3$ . B. Beim Kochen von 3-Oxy-thymochinon mit p-Toluidin und Alkohol (oder Eisessig) (SCHULZ, B. 16, 902). — F: 164–165°.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Thymochinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 662.

c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-10}O_3$ .

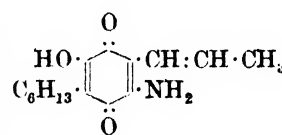
1. Aminoderivate des 5.6-Dioxy-hydrindons-(1)  $C_9H_8O_3 = (HO)_2C_9H_6:O$  (Bd. VIII, S. 290).

2-Amino-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1)  $C_{11}H_{13}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot NH_2$ .

B. Bei der Reduktion von 5.6-Dimethoxy-2-oximino-hydrindon-(1) (Bd. VIII, S. 409) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (ROBINSON, *Soc.* 95, 2173). — Ist nur in Form von Salzen bekannt. — Salzsäures Salz. Krystalle. —  $2C_{11}H_{13}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln.

2-Benzamino-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1)  $C_{18}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > CH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus salzsäurem 2-Amino-5.6-dimethoxy-hydrindon-(1) in Wasser mit Benzoylchlorid und Kalilauge (R., *Soc.* 95, 2173). — Nadeln (aus Alkohol, Benzol oder Essigester). F: 224°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

2. Aminoderivate der Pipitzahoinsäure  $C_{15}H_{20}O_3 = (CH_3 \cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6H(OH)(:O)_2$  (Bd. VIII, S. 295).

Aminopipitzahoinsäure<sup>1)</sup>, Aminoperezon  $C_{15}H_{21}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen der alkoh. Lösung von 1 Tl. Pipitzahoinsäure (Perezon) (Bd. VIII, S. 295) mit 1 Tl. salzsäurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge  $C_6H_{13}$ .  Kaliumhydroxyd (MYLIUS, B. 18, 938). Beim Erhitzen von Anilinopipitzahoinsäure mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (ANSCHÜTZ, LEATHER, A. 237, 106). — Braune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 151° (A., L.), 153—154° (M.). Sublimiert leicht (M.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (A., L.). Die Lösungen in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol sind purpurrot. Löst sich in Alkalien blaviolett (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist purpurrot (A., L.). Wird durch konz. Salzsäure in Ammoniak und Oxypipitzahoinsäure (Bd. VIII, S. 408) zerlegt (M.; A., L.). Auch beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Alkohol entsteht Oxypipitzahoinsäure (A., L.).

Methylaminopipitzahoinsäure, Methylaminoperezon  $C_{16}H_{23}O_3N = (CH_3 \cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Perezon und Methylamin; man übersättigt die filtrierte Lösung mit Salzsäure (MYLIUS, B. 18, 940). — Kornblumenblaue Nadeln (aus Alkohol). F: 112—114°. Unzersetzt sublimierbar. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther mit purpurroter Farbe. Leicht löslich in Alkalien. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau.

Anilinopipitzahoinsäure, Anilinoperezon  $C_{21}H_{26}O_3N = (CH_3 \cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Versetzen einer eisessigsäuren Lösung von Pipitzahoinsäure mit überschüssigem Anilin (ANSCHÜTZ, B. 18, 714; A., LEATHER, A. 237, 103). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen einer alkoh. Lösung von Pipitzahoinsäure mit Anilin (MYLIUS, B. 18, 941). — Dunkelblaue oder violette Nadeln (aus Alkohol). F: 133—137° (A.), 138—139° (M.). Sublimiert unzersetzt in stahlblauen Nadeln (A.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Petroläther, Benzol und Eisessig (M.). Löslich in verdünnter kalter Natronlauge (A.), unlöslich in Salzsäure (M.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelblau (M.). — Zerfällt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100° in Anilin und Aminopipitzahoinsäure (s. o.) (A., L.). Beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Alkohol auf dem Wasserbade erhält man Anilin und Oxy-pipitzahoinsäure (A., L.).

o-Toluidino-pipitzahoinsäure, o-Toluidino-perezon  $C_{22}H_{27}O_3N = (CH_3 \cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Pipitzahoinsäure und überschüssigem o-Toluidin in alkoh. Lösung (ANSCHÜTZ, LEATHER, A. 237, 104). — Violette Nadelchen (aus Alkohol). F: 109—111° (A., L.), 135—136° (MYLIUS, B. 18, 942). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (A., L.).

p-Toluidino-pipitzahoinsäure, p-Toluidino-perezon  $C_{22}H_{27}O_3N = (CH_3 \cdot CH:CH)(C_6H_{13})C_6(OH)(:O)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog der o-Toluidino-pipitzahoinsäure. — Blaue Nadeln (aus Alkohol). F: 136° (ANSCHÜTZ, LEATHER, A. 237, 104), 133—135° (MYLIUS, B. 18, 942). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig und Benzol (A., L.).

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FICHTER, JETZER, LEEPIN, A. 395, 15.

**d) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung  $C_nH_{2n-12}O_3$ .**

**3 - Anilino - 2 - oxy - 1.4 - dioxo - naphthalin - tetrahydrid - (1.2.3.4)**  $C_{16}H_{13}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$  B. Entsteht in geringer Menge neben 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) bei kurzem Erwärmen von 1 Tl. Diketotetrahydronaphthylenoxyd  
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array} O$  (Syst. No. 2480), gelöst in 50 Tln. Alkohol, mit überschüssigem Anilin; man trennt die beiden ausgeschiedenen Verbindungen durch verd. Natronlauge, in welcher sich nur das 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) löst (ZINCKE, B. 25, 3604; Z., WIEGAND, A. 286, 73). — Goldglänzende Nadeln (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol und Benzol (Z.; Z., W.). — Geht beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig in 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) über (Z.; Z., W.).

**3-β-Naphthylamino-2-oxy-1.4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)**  $C_{20}H_{15}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  B. Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd  $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{CH} \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{array} O$  (Syst. No. 2480) und β-Naphthylamin, neben 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (S. 260) (ZINCKE, WIEGAND, A. 286, 72). — Goldglänzende Nadeln. Kaum löslich in Äther und Benzol, schwer in Alkohol. — Beim Erhitzen für sich oder beim Kochen mit Eisessig entsteht 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4).

**e) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_nH_{2n-14}O_3$ .****Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{10}H_6O_3$ .**

1. **Aminoderivate des 4-Oxy-naphthochinons-(1.2)**  $C_{10}H_6O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(:O)_2$  (Bd. VIII, S. 300).

**3-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 259.

**3-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)**  $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{C(:N} \cdot \text{OH)} \cdot \text{CO} \\ \text{C(OH)} \text{====} \text{C} \cdot \text{NH}_2 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1), S. 259.

**3 - Anilino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2)**  $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

**3 - o - Toluidino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2)**  $C_{17}H_{13}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-o-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

**3 - p - Toluidino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2)**  $C_{17}H_{13}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-p-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

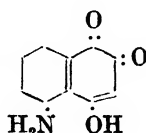
**3 - α - Naphthylamino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2)**  $C_{20}H_{15}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-α-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

**3 - β - Naphthylamino - 4 - oxy - naphthochinon - (1.2)**  $C_{20}H_{15}O_3N =$   
 $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH} \cdot C_{10}H_7 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

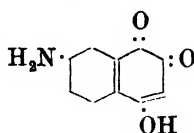
**3-Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{12}H_9O_4N = C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \text{C(OH):C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$  ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 260.

**3-Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)**  $C_{12}H_{10}O_4N_2 =$   
 $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot CO \\ \diagdown C(OH) = C \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  ist desmotrop mit 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1), S. 261.

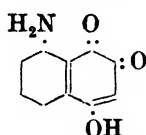
**5-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{10}H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 261.



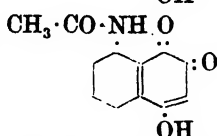
**7-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{10}H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 262.



**8-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{10}H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 262.



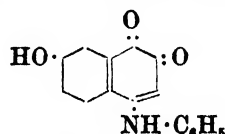
**8-Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{12}H_{10}O_4N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4), S. 263.



**2. Aminoderivat des 7-Oxy-naphthochinons-(1.2)**  $C_{10}H_6O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(:O)_2$  (Bd. VIII, S. 299).

**4-Anilino-7-oxy-naphthochinon-(1.2)**  $C_{16}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 2.7-Dioxy-naphthochinon-(1.4).

**anil-(4)**  $HO \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown C(OH) \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C(OH) \\ \diagdown C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH \end{matrix}$ , Bd. XII, S. 227.



**3. Aminoderivate des 2-Oxy-naphthochinons-(1.4)**  $C_{10}H_6O_3 = HO \cdot C_{10}H_5(:O)_2$  (Bd. VIII, S. 300).

**3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{10}H_7O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot C \cdot NH_2 \end{matrix}$  bzw. desmotrope

Formen. *B.* Durch Reduktion von 1 Tl. 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 308) mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Zinn und 3 Tln. rauchender Salzsäure in gelinder Wärme (DIEHL, MERZ, B. 11, 1319). Durch Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von 3-Nitro-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in alkoh. Ammoniak (D., M., B. 11, 1320). Durch Reduktion von 2.4-Dioxy-1.3-dioximino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (bzw. 2.4-Dinitroso-1.3-dioxy-naphthalin, Bd. VII, S. 890) mit Zinn und Salzsäure und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Eisenchlorid (v. KOSTANECKI, B. 22, 1346). Aus salzsaurem 3-Amino-1.2.4-trioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 835) in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid (KEHRMANN, B. 21, 1781). — Dunkelbraunrote Nadeln (aus heißem Eisessig oder Alkohol). Färbt sich gegen  $100^\circ$  schwarz; läßt sich nur unter starker Zersetzung sublimieren; sehr wenig löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig mit blutroter Farbe, wenig in der Kälte; löst sich in ätzenden und kohlensaurigen Alkalien mit tieflauer Farbe (D., M.). — Wird von verd. Salpetersäure leicht zu Phthalsäure oxydiert (D., M.). Beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure entsteht eine farblose Lösung (D., M.). Spaltet sich beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf  $170-180^\circ$  in Ammoniak und Dioxy-naphthochinon (Bd. VIII, S. 411) (D., M.). —  $AgC_{10}H_6O_3N$ . Dunkelgrauer, pulveriger Niederschlag (D., M.). —  $Ba(C_{10}H_6O_3N)_2$ . Dunkelviolettblauer Niederschlag (D., M.).

**3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1)**  $C_{10}H_8O_3N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup C(:N \cdot OH) \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C \cdot NH_2 \\ \diagdown C \cdot NH_2 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in alkal. Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin; man fällt das Oxim mit verd. Essigsäure aus (KEHRMANN, WEICHARDT, J. pr. [2] 40, 185). — Hellgrünlichgelber Niederschlag. Fast unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht löslich in Alkohol und in Eisessig auf Zusatz von etwas

Salzsäure; leicht löslich in Alkalien und in verd. Mineralsäuren. Gibt mit salzsaurer Zinnchlorürlösung 2,4-Diamino-1,3-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 804). — Salzsäures Salz. Hellgelbe Nadelchen.

**3-Anilino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{16}H_{11}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus dem 1,2,3,4-Tetraoxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2,3,4) von ZINKE, OSSENBECK (Bd. VII, S. 890) und Anilin in Eisessig (ZINKE, OSSENBECK, A. 307, 22). Durch Kochen des 3-Chlor-2-phenylnitrosamino-naphthochinons-(1.4) (S. 169) mit verd. Alkalilauge und Ansäuern der Lösung (PLAGEMANN, B. 16, 896). Beim Erhitzen von 3-Anilino-2-oxy-1,4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2,3,4) (S. 258) für sich oder mit Eisessig (ZINKE, B. 25, 3605). Entsteht neben 3-Anilino-2-oxy-1,4-dioxo-naphthalin-tetrahydrid-(1.2,3,4) beim Erwärmen des Diketotetrahydronaphthylenoxyds  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot CH \\ \diagdown CO \cdot CH \end{matrix} O$  (Syst. No. 2490) in alkoh. Lösung mit Anilin (Z., B. 25, 3605; Z., WIEGAND, A. 286, 72, 73). — Tief indigoblaue, metallglänzende Nadelchen (aus heißem Alkohol oder Eisessig). F: 210° (P.; Z., W.). Schwer löslich in Alkohol und Benzol, leicht in Eisessig (Z.; Z., W.). Löst sich in verd. Ammoniak und in verd. Natronlauge (P.). Bildet mit den Schwermetallen unlösliche Salze (P.). Spaltet beim Kochen mit Alkohol und Schwefelsäure Anilin ab (P.). Beim Erhitzen mit Brom und Eisessig entstehen Isonaphthazarin (Bd. VIII, S. 411) und Tribromanilin (Z.; Z., W.).

**3-o-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und o-Toluidin (ZINKE, WIEGAND, A. 286, 74). — Tiefblaue Blättchen. F: 172°.

**3-p-Toluidino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{17}H_{13}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und p-Toluidin (Z., W., A. 286, 74). — Tiefblaue Blättchen. F: 188°.

**3-α-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und α-Naphthylamin (Z., W., A. 286, 74). — Schwarzblaue Blättchen (aus 80%iger Essigsäure). F: 174°. Schwer löslich in Alkohol und Benzol. — Liefert mit Brom neben wenig Isonaphthazarin eine aus Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierende, bei 114° schmelzende Verbindung.

**3-β-Naphthylamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Aus Diketotetrahydronaphthylenoxyd und β-Naphthylamin (Z., W., A. 286, 75). — Dunkelblaue Blättchen. F: 178°.

**3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**  $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot C \cdot OH \\ \diagdown CO \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Behandeln von 3-Acetamino-1,2,4-triacetoxynaphthalin (Bd. XIII, S. 835) mit konzentrierter kalter Kalilauge bei Gegenwart von Luft (KEHRMANN, WEICHARDT, J. pr. [2] 40, 183). Auf 4-Chlor-3-acetamino-naphthochinon-(1.2) (S. 155) mit warmer verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, ZIMMERLI, B. 31, 2407). Aus 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4) (S. 261) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (K., Z., B. 31, 2409). Aus 3-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) und Essigsäureanhydrid beim Kochen (K., W.). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 219–220° (K., W.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Benzol; die Lösung in Alkalien ist blutrot (K., W.). — Durch längeres Kochen mit Kalilauge wird die Acetylgruppe abgespalten (K., W.).

**3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)** bzw. **4-Amino-3-acetaminonaphthochinon-(1.2)**  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C \cdot OH \\ \diagdown C(NH) \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \text{---} CO \\ \diagdown C(NH_2) \cdot \dot{C} \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  bzw. weitere desmotrope Formen. *B.* Durch Zufügen von konzentriertem wässrigem Ammoniak zur siedenden alkoholischen Lösung des 3-Acetaminonaphthochinons-(1.2) (S. 155) (KEHRMANN, ZIMMERLI, B. 31, 2408). — Schokoladefarbene Nadelchen. F: 222°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, etwas besser in siedendem Alkohol. Die braungelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird auf Wassereinsatz gelbrot.

**3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-methylimid-(4)** bzw. **4-Methylamino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{13}H_{13}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  bzw.

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Durch Zufügen 33%iger wäßr. Methylaminlösung zur Suspension von 3-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (S. 155) in Alkohol und  $\frac{1}{4}$ -stdg. Durchleiten von Luft (K., Z., B. 31, 2409). — Dunkelrotbraune Kryställchen. F: 245—246°. Kaum löslich in Wasser und Alkohol. In warmer verdünnter Natronlauge mit blutroter Farbe unter Bildung von Acetamino-oxy-naphthochinon (S. 260) löslich.

**3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)** bzw. **4-Anilino-3-acetamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{18}H_{14}O_2N_2 = C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  bzw.

$C_6H_4 \begin{matrix} \text{CO} \text{---} \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  bzw. weitere desmotrope Formen. B. Beim mehrstündigen Durchleiten von Luft durch die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des 3-Acetamino-naphthochinons-(1.2) (S. 155) (K., Z., B. 31, 2410). — Schwarzbraune Kryställchen. F: ca. 308°. Unlöslich in Wasser, etwas löslich in siedendem Alkohol mit dunkelroter Farbe, ziemlich leicht in siedendem Eisessig. — Geht beim längeren Kochen der Lösungen in die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3594) über.



**3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-oxim-(1)**  $C_{13}H_{10}O_4N_2 =$

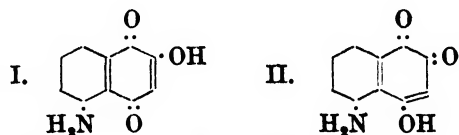
$C_6H_4 \begin{matrix} \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \text{---} \text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$  bzw. desmotrope Formen. B. Durch Versetzen einer Lösung von 3-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) in überschüssiger verdünnter Natronlauge mit salzsaurem Hydroxylamin (KEHRMANN, WEICHARDT, J. pr. [2] 40, 184). — Goldgelbe Nadelchen (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 190—200°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Xylol.

**5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)**

bzw. **5-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**

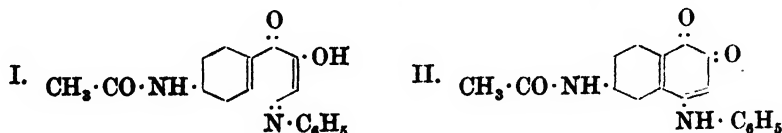
$C_{10}H_7O_2N_2$ , Formel I bzw. II. Zur Konstitution vgl. KEHRMANN, STEINER, B. 33, 3282.

— B. Durch Kochen einer wäßrigen, alkalischen saurehaltigen Lösung von 2,5-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 172) (KEHRMANN, HABERKANT, B. 31, 2422; K., St.). — Dunkelrote, schwach metallglänzende Blätter (aus Alkohol). F: 221°; löslich in Alkalien mit dunkelblutroter Farbe unter Bildung beständiger Salze; die braunrote Lösung in konz. Schwefelsäure scheidet auf Wasserzusatz das Chinon ab; die orangegelben Salze mit Mineralsäuren werden von Wasser zerlegt (K., H.).



Diacetylderivat  $C_{14}H_{11}O_5N = C_{10}H_5O_3N(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2$ . B. Durch kurzes Kochen von 5-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (KEHRMANN, HABERKANT, B. 31, 2423). — Orangegelbe Krystallkörner (aus Benzol).

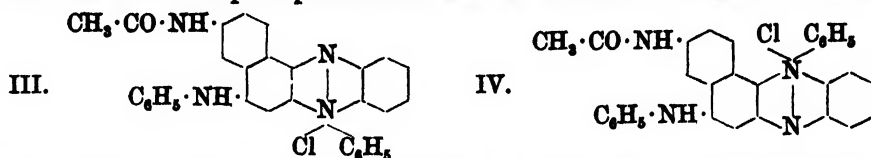
**6-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4)** bzw. **4-Anilino-6-acetamino-naphthochinon-(1.2)**  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Bei etwa 1-stdg. Durchleiten von Luft durch die mit Anilin versetzte, alkoholische Lösung des 6-Acetamino-naphtho-



chinons-(1.2) auf dem Wasserbade (KEHRMANN, MATIS, B. 31, 2416). — Rotes Krystallpulver. F: 282° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol (K., M.). Löst sich in viel Eisessig mit kirschroter Farbe; löst sich mit hellroter Farbe in Natronlauge unter Salzbildung; ist aus der gelbbraunen Lösung in konz. Schwefelsäure durch viel Wasser unverändert fällbar

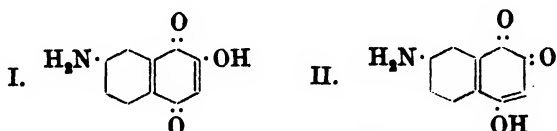


(K., M.). — Bei der Kondensation mit 2-Amino-diphenylamin in Gegenwart von Salzsäure bilden sich die beiden Naphthophenazinderivate der Formeln III und IV, von denen IV



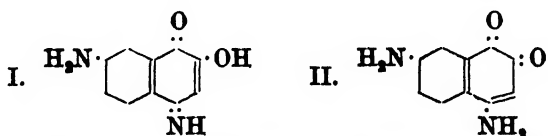
bei längerer Einw. von Salzsäure unter Anilinspaltung zersetzt wird (K., SILBERSTEIN, B. 33, 3302).

7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 7-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)  $C_{10}H_7O_2N$ , Formel I bzw. II. B. Man kocht 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser bis zur Lösung, fügt verd.



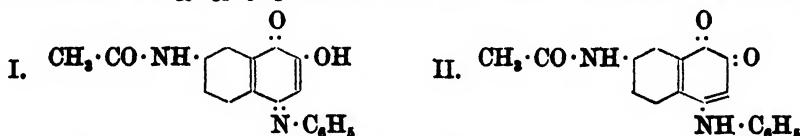
Natronlauge hinzu und kocht, bis die gelbbraune Flüssigkeit fuchsinrot geworden ist; dann neutralisiert man mit Essigsäure (KEHRMANN, STEINER, B. 33, 3288). Entsteht auch aus 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) sowie aus 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) durch längere Einw. von Alkalien oder verd. Mineralsäuren (K., St.). — Braunrote Kryställchen.

7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bzw. 4.7-Diamino-naphthochinon-(1.2)  $C_{10}H_7O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Neben 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) durch Kochen von 2.7-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser; bei Behandlung des Produktes mit kalter 10%iger



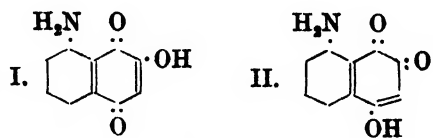
Natronlauge geht nur das 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) in Lösung (KEHRMANN, STEINER, B. 33, 3287). — Schwarzviolette Prismen (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser und verd. Salzsäure mit violetter Farbe. — Durch Kochen mit Alkalien oder Säuren entsteht 7-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) (s. o.).

7-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) bzw. 4-Anilino-7-acetaminonaphthochinon-(1.2)  $C_{18}H_{14}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Aus 7-Acetamino-naphthochinon-(1.2) (S. 159) und Anilin in Alkohol (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1541). — Braunrote Krystalle. F: ca. 280° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist gelbbraun.

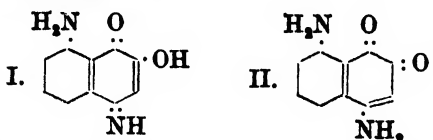


non-(1.2) (S. 159) und Anilin in Alkohol (KEHRMANN, WOLFF, B. 33, 1541). — Braunrote Krystalle. F: ca. 280° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Natronlauge ist gelbbraun.

8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 8-Amino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)  $C_{10}H_7O_2N$ , Formel I bzw. II. B. Durch Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173), 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (s. u.) oder 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) mit verdünnter Natronlauge (KEHRMANN, MISSLIN, B. 34, 1227). — Metallisch grün glänzende, dunkelbraune Nadeln (aus Alkohol). Sublimiert bei 225° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Alkohol und Eisessig mit ponceauroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist goldgelb, in Alkalien rotgelb.

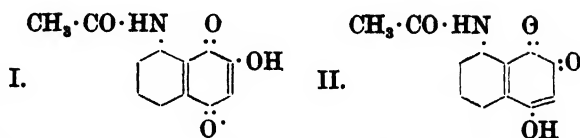


8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) bzw. 4.8-Diamino-naphthochinon-(1.2)  $C_{10}H_7O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. Neben kleineren Mengen 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) durch Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser; man trennt die beiden Verbindungen in Form ihrer Acetylderivate [s. S. 263 bei 8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4)] und verseift die Acetylverbindung durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (K., M., B. 34, 1227, 1232) — Dunkelrote Nadelchen.

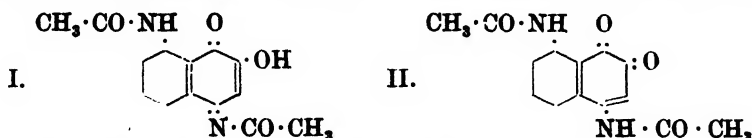


**8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 8-Acetamino-4-oxy-naphthochinon-(1.2)**

$C_{12}H_9O_2N$ , Formel I bzw. II. B. Durch 12-stdg. Stehenlassen des 8-Amino-2-oxy-naphthochinons-(1.4) (S. 262) mit Essigsäureanhydrid (K., M., B. 34, 1228). — Dunkelbraune Nadeln (aus Wasser). Sublimiert unter teilweiser Zersetzung gegen 200°. Ziemlich löslich in heißem Wasser und Alkohol mit kirschroter, in Alkalien mit orangeroter Farbe.



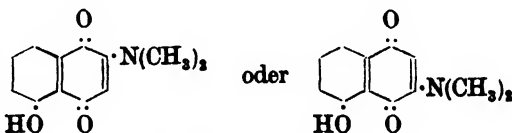
**8-Acetamino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) bzw. 4.8-Bis-acetaminonaphthochinon-(1.2)**  $C_{14}H_{11}O_2N_2$ , Formel I bzw. II. B. 5 g des beim Kochen von 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 173) mit Wasser entstehenden Gemisches von 8-Amino-2-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (S. 262) und 2.8-Diamino-naphthochinon-(1.4) (S. 173) werden mit 20%iger Salzsäure zum Brei verrieben und in der Kälte mit Zinnchlorür



reduziert; konz. Salzsäure fällt dann die Hydrochloride der beiden Hydrochinone in Form hellgrauer Nadelchen aus; diese werden mit Essigsäureanhydrid + Natriumacetat in die Tetraacetylderivate (Nadeln) übergeführt und letztere durch die berechnete Menge Natronlauge zu den Diacetylverbindungen verseift, welche mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydiert werden; dem sich ausscheidenden Gemenge von 8-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-acetimid-(4) und 2.8-Bis-acetaminonaphthochinon-(1.4) (S. 173) läßt sich das letztere durch Alkohol entziehen (K., M., B. 34, 1230). — Rote Blätter (aus Eisessig). F: 240–245° (Zers.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orangerot.

**4. Aminoderivate des 5-Oxy-naphthochinons-(1.4)**  $C_{10}H_8O_2 = HO \cdot C_{10}H_7(O)$ , (Bd. VIII, S. 308).

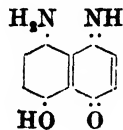
**2 oder 3-Dimethylamino-5-oxy-naphthochinon-(1.4), Dimethylaminojuglon**  $C_{11}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formeln. B. Beim Stehen von Juglon (Bd. VIII, S. 308) oder  $\alpha$ -Hydrojuglon (Bd. VI, S. 1134) mit überschüssiger Dimethylaminlösung an der Luft (MYLIUS, B. 18, 464). — Braunviolette Tafeln (aus Alkohol). F: 149–150°. Unlöslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Ligroin und Eisessig, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Löst sich leicht und unzersetzt in konz. Schwefelsäure mit purpurroter Farbe. — Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Dimethylamin und Oxyjuglon (Bd. VIII, S. 412).



**2 oder 3-Anilino-5-oxy-naphthochinon-(1.4) bzw. 4.5- oder 4.8-Dioxy-naphthochinon-(1.2) - anil-(2), Anilinojuglon**  $C_{16}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_5 \\ \text{CO} \cdot \text{CH} \end{matrix}$  bzw.

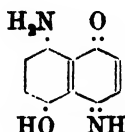
$HO \cdot C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} - \text{C} \cdot \text{N} \cdot C_6H_5 \\ \text{C}(\text{OH}) : \text{CH} \end{matrix}$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -ständigem Kochen von Oxyjuglon (Bd. VIII, S. 412) mit Anilin und Alkohol (MYLIUS, B. 18, 473). — Rote Tafeln. F: 230°. Sublimierbar. Äußerst schwer löslich in Alkohol. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit Purpurfarbe. Schwer löslich mit purpurroter Farbe in Alkalien. — Wird durch Kochen mit konz. Salzsäure in Anilin und Oxyjuglon gespalten.

**8-Amino-5-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)** („Naphthazarin-Zwischenprodukt aus 1.8-Dinitro-naphthalin“)  $C_{10}H_7O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Auffassung vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenaufbereitung und verwandter Industriezweige Bd. IV [Berlin 1899], S. 266, Bd. V [Berlin 1901], S. 241, sowie die nach dem Literaturschlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIMBOTH, RUCK A. 446, 123, über die Formulierung des Naphthazarins als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4). — B. Beim Erhitzen von 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit Schwefelsäure von 66° B $\phi$  auf 125–130° unter Zusatz von Reduktionsmitteln, wie aromatischen Aminen, Metallen oder reduzierend wirkenden Salzen; man fällt das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ aus den so erhaltenen Lösungen durch Neutralisieren mit Natronlauge (Bad. Anilin-



u. Sodaf., D. R. P. 76922; *Frdl.* 4, 344). Bei der elektrochemischen Reduktion des 1.8-Dinitro-naphthalins in Schwefelsäure von 66° Bé bei 130° (B. A. S. F., D. R. P. 79406; *Frdl.* 4, 345). — Metallglänzendes schwarzvioletter Pulver (B. A. S. F., D. R. P. 76922). Schwer löslich in Wasser mit violetter Farbe; löslich in Natronlauge und Sodalösung mit blauvioletter, in verd. Salzsäure und verd. Schwefelsäure mit rotvioletter Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 76922). — Geht beim Kochen mit verd. Schwefelsäure in Naphthazarin (Bd. VIII, S. 412)<sup>1)</sup> über (B. A. S. F., D. R. P. 76922). Gibt in mineralaurer Lösung mit Natriumthiosulfat einen schwarzen Farbstoff, der wahrscheinlich aus einer Thiosulfonsäure besteht und mit Natronlauge eine grüne Lösung liefert, die an der Luft blau wird (B. A. S. F., D. R. P. 147945; *Frdl.* 7, 242; *C.* 1904 I, 234).

**8-Amino-5-oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4)** („Naphthazarin-Zwischenprodukt aus 1.5-Dinitro-naphthalin“)  $C_{10}H_7O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Auffassung vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige Bd. V [Berlin 1901], S. 241, sowie die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von DIMROTH, RUCK, A. 446, 123, über die Formulierung des Naphthazarins als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4). — B. Beim Erhitzen von 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558) mit rauchender Schwefelsäure auf 200° (DE AGUIAR, BAYER, B. 4, 253, 439). Beim Eintragen von Zink in eine Lösung von 1.5-Dinitro-naphthalin in rauchender Schwefelsäure bei 200° (DE AGUIAR, BAYER, B. 4, 251). Beim Hinzufügen einer Schwefelsäureoxydlösung (durch Lösen von 1 Tl. Schwefel in 50 Tln. rauchender Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt erhalten) zu einer Lösung von 1.5-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäuremonohydrat bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur (FRIEDLÄNDER, v. SCHERZER, C. 1900 I, 411; BAYER & Co., D. R. P. 71386; *Frdl.* 3, 271). An Stelle des Schwefels oder des Schwefelsäureoxyds können auch Substanzen verwendet werden, die leicht Schwefel abgeben, wie  $H_2S$ ,  $S_2Cl_2$  (BAYER & Co., D. R. P. 77330; *Frdl.* 4, 346). Beim Eintragen von Kieselgur oder Tierkohle in eine Lösung von 1.5-Dinitro-naphthalin in Schwefelsäuremonohydrat und rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydrid (OESINGER & Co., D. R. P. 84892; *Frdl.* 4, 347). — *Darst.* Das Natriumsalz wird beim Einleiten von Luft in eine eingekühlte Lösung des 4.8-Diamino-1.5-dioxy-naphthalins („Leuko-verbindung des Naphthazarin-Zwischenproduktes“, Bd. XIII, S. 805) in wäBr. Natronlauge erhalten. Durch Behandeln der hierbei erhaltenen Lösung mit organischen Säuren, z. B. Essigsäure, erhält man das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ in reiner Form (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 108551; *Frdl.* 5, 318; C. 1900 I, 1184). Zur Isolierung des Naphthazarin-Zwischenproduktes“ aus der Naphthazarinschmelze trägt man diese in Eiswasser ein, filtriert und gibt Zinkchloridlösung hinzu; es fällt eine dunkelviolette Zinkverbindung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes“ aus; man erhält aus dieser das reine Zwischenprodukt durch Kochen mit Wasser (Höcherster Farbw., D. R. P. 111683; *Frdl.* 6, 444; C. 1900 I, 610). Zur Reinigung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes“ behandelt man seine wäBr. Lösung mit Natriumhypochloritlösung oder mit Kaliumdichromat (B. A. S. F., D. R. P. 101372; *Frdl.* 5, 319; C. 1899 I, 1089) und kocht das Oxydationsprodukt mit Eisessig, wobei sich das Zwischenprodukt in reinem Zustande ausscheidet (B. A. S. F., D. R. P. 108552; *Frdl.* 5, 320; C. 1900 I, 1184). — Indigoähnliche Krystalle (B. A. S. F., D. R. P. 108551); dunkelviolette glänzende Krystalle (H. F., D. R. P. 111683). Kaum löslich in kaltem, leichter in warmem Wasser mit blauvioletter Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551). Löst sich in Natronlauge und in Sodalösung mit blauer Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551). Löst sich in verd. Schwefelsäure mit blauer Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551; H. F., D. R. P. 111683), in konz. Schwefelsäure mit brauner (B. A. S. F., D. R. P. 76922, 108551; *Frdl.* 4, 344) und in konz. Salzsäure mit gelblichbrauner Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 108551). Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ wird in wäBr. Lösung durch Natriumhypochlorit oder Kaliumdichromat zu einem schwarzen Farbstoff oxydiert (B. A. S. F., D. R. P. 101372), der beim Kochen mit Eisessig das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ zurückbildet (B. A. S. F., D. R. P. 108552) und beim Erhitzen mit Alkalisulfid und  $ZnCl_2$  einen graublauen Baumwollfarbstoff (Melanogenblau) liefert (H. F., D. R. P. 116417; *Frdl.* 6, 792; C. 1901 I, 77). Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4.8-Diamino-1.5-dioxy-naphthalin (Bd. XIII, S. 805) (FRIEDLÄNDER, v. SCHERZER, C. 1900 I, 411; B. A. S. F., D. R. P. 101371; *Frdl.* 5, 317; C. 1899 I, 1089). Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ geht beim Kochen mit verd. Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in Naphthazarin (Bd. VIII, S. 412)<sup>1)</sup> über (B. A. S. F., D. R. P. 76922, 108551; vgl. FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation und verwandter Industriezweige Bd. V [Berlin 1901], S. 242).



<sup>1)</sup> Das in Bd. VIII, S. 412 als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) bezeichnete Naphthazarin wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIMROTH, RUCK, A. 446, 123, als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt.

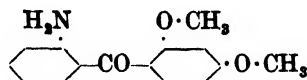
Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ gibt beim Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 100—110° einen blauen Wollfarbstoff (H. F., D. R. P. 117359; *Frdl.* 6, 446; *C.* 1901 I, 287). Verwendung des „Naphthazarin-Zwischenproduktes“ zur Darstellung von graublauen bis blauvioletten Baumwollfarbstoffen durch Erhitzen mit Alkalipolysulfid ohne oder mit Zusatz von Zinkchlorid: H. F., D. R. P. 114266, 114267; *Frdl.* 6, 791, 792; *C.* 1900 II, 999. Überführung in Schwefelfarbstoffe s. auch bei 1.5-Dinitronaphthalin (Bd. V, S. 559). Überführung in Farbstoffe durch Behandlung mit Phenolen und konz. Schwefelsäure: B. A. S. F., D. R. P. 103150; *Frdl.* 5, 323; *C.* 1899 II, 548. Das „Naphthazarin-Zwischenprodukt“ liefert beim Erhitzen mit Anilin oder Homologen in Gegenwart von Eisessig oder von etwas Salzsäure Kondensationsprodukte, aus welchen durch Sulfurierung grüne bis graublaue Wollfarbstoffe erhalten werden (B. A. S. F., D. R. P. 118078; *Frdl.* 6, 446; *C.* 1901 I, 550; H. F., D. R. P. 125574; *Frdl.* 6, 447; *C.* 1901 II, 1187).

## f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_8$ .

### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{13}H_{10}O_3$ .

1. *Aminoderivat des 2.4-Dioxy-benzophenons*  $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 312).

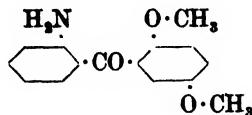
2'-Amino-2.4-dimethoxy-benzophenon  $C_{15}H_{12}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 2'-p-Toluolsulfamino-2.4-dimethoxy-benzophenon (s. u.) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* 39, 4335). — Gelbe Nadeln. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig in Ligroin. — Läßt sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Kochen 3-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514).



2'-p-Toluolsulfamino-2.4-dimethoxy-benzophenon  $C_{22}H_{21}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man führt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid und Schwefelkohlenstoff in ihr Chlorid über und erwärmt weiter mit Resorcin dimethyläther und Aluminiumchlorid (U., D., *B.* 39, 4334). — Schwach gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther. — Gibt mit konz. Schwefelsäure und Eisessig 2'-Amino-2.4-dimethoxy-benzophenon (s. o.). — Natriumsalz. Schwach gefärbte Blättchen. Schwer löslich.

2. *Aminoderivat des 2.5-Dioxy-benzophenons*  $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 312).

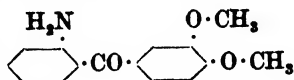
2'-Amino-2.5-dimethoxy-benzophenon  $C_{15}H_{12}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 2'-p-Toluolsulfamino-2.5-dimethoxy-benzophenon (s. u.) mit Eisessig und konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* 39, 4334). — Bernstein gelbe Krystalle (aus Äther + Ligroin). F: 98°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, schwer in Ligroin. — Läßt sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen 2-Methoxy-xanthon (Syst. No. 2514).



2'-p-Toluolsulfamino-2.5-dimethoxy-benzophenon  $C_{22}H_{21}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erwärmen von N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentachlorid und Erwärmen des entstandenen Chlorids mit Hydrochinon dimethyläther bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (U., D., *B.* 39, 4333). — Farblose Blättchen (aus Alkohol). F: 156°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, schwer in Äther und Ligroin. — Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und Eisessig entsteht 2'-Amino-2.5-dimethoxy-benzophenon (s. o.).

3. *Aminoderivat des 3.4-Dioxy-benzophenons*  $C_{13}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_3(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 315).

2'-Amino-3.4-dimethoxy-benzophenon  $C_{15}H_{12}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 2'-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-benzophenon (S. 266) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* 39, 4336). — Gelbe Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 74°. Leicht löslich mit gelber Farbe in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin. — Läßt sich in schwefelsaurer Lösung diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen 2.3- oder 3.4-Dimethoxy-fluoren (Bd. VIII, S. 329) und das nicht näher beschriebene 2-Oxy-3.4'-dimethoxy-benzophenon.



**2'-p-Toluolsulfamino-3.4-dimethoxy-benzophenon**  $C_{22}H_{21}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Man führt N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (Syst. No. 1902) in Schwefelkohlenstoff mit Phosphorpentachlorid in ihr Chlorid über und erwärmt dann mit Veratrol und Aluminiumchlorid (U., D., B. 39, 4336). — F: 125°. — Besitzt ähnliche Eigenschaften wie die beiden Isomeren (S. 265).

**4. Aminoderivat des 3.3'-Dioxy-benzophenons**  $C_{13}H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 316).

**4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-benzophenon**  $C_{15}H_{16}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethoxy-benzophenon (s. u.) mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure (FINGER, J. pr. [2] 79, 496). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). F: 227°. — Liefert durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkoh. Lösung 4.4'-Diamino-3.3'-dimethoxy-benzhydrol (Bd. XIII, S. 836).

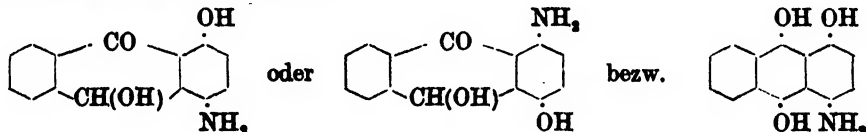
**4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethoxy-benzophenon**  $C_{19}H_{20}O_5N_2 = CO[C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Aus 4.4'-Bis-acetamino-3.3'-dimethoxy-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 813) durch Oxydation mit Dichromat und verd. Schwefelsäure bei 100° (FINGER, J. pr. [2] 79, 495). — Gelbliche Blättchen (aus Essigester). F: 208—209°.

**2. Aminoderivat eines Dioxy-oxo-äthyl-phenanthrentetrahydrids**  $C_{16}H_{16}O_3 = (HO)_2C_{14}H_8(:O) \cdot C_2H_5$ .

**Methylthebainomethin**  $C_{20}H_{25}O_3N = (CH_3 \cdot O)_2C_{14}H_8(:O) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$  mit Derivaten s. bei Thebain, Syst. No. 4786.

### g) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$ .

**4-Amino-1.10-dioxy- oder 1-Amino-4.10-dioxy-anthron-(9) bzw. 4-Amino-1.9.10-trioxy-anthracen**  $C_{14}H_{11}O_3N =$



B. Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) durch hydroschwefligsaures Natrium  $Na_2S_2O_4$  in schwach alkal. Lösung (Höchster Farb., D. R. P. 207668; O. 1909 I, 1287). — Gelbbraunes Pulver. Die Lösungen in heißem Wasser und in Alkohol sind gelb, die in konz. Schwefelsäure gelb mit grüngelber Fluorescenz. — Beim Kochen der verdünnten alkalischen Lösung entsteht unter Blaufärbung 4-Amino-1-oxy-anthrachinon. Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431).

**4-Anilino-1.10-dioxy- oder 1-Anilino-4.10-dioxy-anthron-(9) bzw. 4-Anilino-1.9.10-trioxy-anthracen**  $C_{20}H_{15}O_3N = C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH(OH) \end{matrix} \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$  bzw.

$C_6H_4 \cdot \begin{matrix} C(OH) \\ C(OH) \end{matrix} \cdot C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit Anilin in Eisessig auf 120—125° (BAYER & Co., D. R. P. 93223; *Frdl.* 4, 320). Durch Verschmelzen von 10 Tln. Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit 100 Tln. Anilin, 10 Tln. Zinnchlorür und 25 Tln. salzsaurem Anilin bei 95—100° (B. & Co., D. R. P. 93223). — Schwarze Nadeln mit grünlichem Schimmer (aus Methylalkohol). F: 135°; die gelbgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Borsäure schmutzig grün; die rotbraune Lösung in heißem Alkali wird an der Luft unter Bildung von Chinizarin violett (B. & Co., D. R. P. 93223). Gibt bei der Oxydation 4-Anilino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) (B. & Co., D. R. P. 98011; *Frdl.* 5, 292).

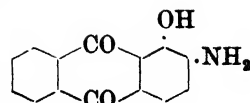
### h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$ .

**1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{14}H_9O_3$ .**

**1. Aminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 338). Vgl. auch No. 3, S. 277.

*Monoaminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons.***2-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.**

**2-Amino-1-oxy-anthrachinon, 2-Amino-erythrooxyanthrachinon,  $\beta$ -Alizarinamid  $C_{14}H_9O_3N$ ,** s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen der alkoh. Lösung des 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imids-(9) (s. u.) mit wenig Salzsäure (SCHOLL, PARTHEY, *B.* 39, 1206; vgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 210). Beim Kochen von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9) mit Natronlauge (SCH., PA., *B.* 39, 1201; vgl. v. PERGER, *J. pr.* [2] 18, 137, 139). — Braune Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser; löst sich in Alkohol mit rotbrauner, in Äther mit gelbbrauner Farbe (v. P.). Wenig löslich in wäßr. Ammoniak (v. P.). — Verändert sich nicht beim Kochen mit Kalilauge; beim Schmelzen mit Kali entsteht Alizarin (v. P.). Dieses entsteht auch beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 250° (v. P.). Durch Behandlung der alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) entsteht Erythrooxyanthrachinon (Bd. VIII, S. 338) (v. P.). — Die Salze sind wenig löslich; das violettblaue Bariumsalz ist in kaltem Wasser kaum löslich (Unterschied und Trennung des 2-Amino-1-oxy-anthrachinons vom 1-Amino-2-oxy-anthrachinon) (v. P.).

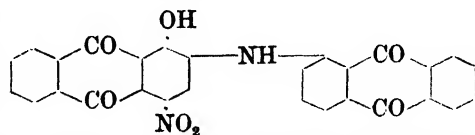


**2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9)  $C_{14}H_{10}O_3N_2$  =**  
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(:NH) \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_3(OH) \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. SCHOLL, PARTHEY, *B.* 39, 1201, 1202. — *B.* Bei 4-stdg. Erhitzen von Alizarin mit 28%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° neben Aminoxy-anthrachinon oder bei 5-stdg. Erhitzen von Alizarin mit 52%igem Ammoniak auf 140° (SCHOLL, PARTHEY, *B.* 39, 1203, 1205; vgl. LIEBERMANN, *A.* 183, 209; v. PERGER, *J. pr.* [2] 18, 133). — Metallglänzende Krystalle (aus Alkohol). Entwickelt bei 250° Ammoniak, schmilzt gegen 280°; unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin; in der Wärme sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Äther, leichter in Eisessig und Essigester, in allen diesen Mitteln mit blauer Farbe; löslich mit violetter Farbe in siedendem Chloroform, Benzol, ziemlich löslich in siedendem Nitrobenzol unter Ammoniakentwicklung (SCH., PA.). Die Lösung in kalter konzentrierter Salzsäure ist gelb, die in kalter konzentrierter Schwefelsäure ist rot; wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt (SCH., PA.). Unlöslich in verd. Ammoniak (L.; v. PE.). Die Lösung in kalter Natronlauge ist fuchsinrot, beim Neutralisieren fällt das Imid unverändert aus (SCH., PA.). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (SCH., PA.; vgl. v. PE.). Liefert beim Schmelzen mit Kali Alizarin (v. PE.). Gibt beim Kochen mit Alkohol und wenig Salzsäure 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (SCH., PA.; vgl. L.). Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Alizarin übergeführt (v. PE.). Liefert bei der Behandlung der alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen (aus arseniger Säure und Salpetersäure) Erythrooxyanthrachinon (v. PE.). Gibt beim Kochen mit Eisessig 2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon (SCH., PA.). —  $KC_{14}H_9O_3N_2 + CH_3 \cdot OH$  (SCH., PA.).

**2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon  $C_{16}H_{11}O_4N$  =  $C_6H_4(CO)C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ .** *B.* Durch 1—2-stdg. Erhitzen des 2-Amino-1-oxy-anthrachinons mit wenig Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 110—120° (v. PERGER, *J. pr.* [2] 18, 146). Bei 3-stdg. Kochen des 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imids-(9) mit Eisessig (SCHOLL, PARTHEY, *B.* 39, 1205). — Braungelbe Nadeln (aus Eisessig und Alkohol). F: 242° (v. PE.; SCH., PA.). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (v. PE.). Schwer löslich in Kalilauge mit rotvioletter Farbe (v. PE.). Gibt mit Barytwasser eine violettblaue, schwer lösliche Fällung (v. PE.).

**2-Acetamino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9)  $C_{16}H_{13}O_3N_2$  =**  
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(:NH) \\ \diagdown CO \end{array} C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon-imid-(9) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad (SCHOLL, PARTHEY, *B.* 39, 1204). — Krystallpulver. Beginnt bei 225° sich zu zersetzen.

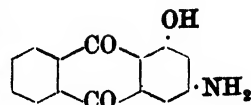
**[Anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin  $C_{28}H_{14}O_7N_2$ ,** s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und 1-Amino-anthrachinon (S. 177) durch Erhitzen mit Kaliumacetat, Kupferstaub und Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 208162; *C.* 1909 I, 1288). — Schwarze Nadeln (aus Nitrobenzol). Die grüne Lösung in Schwefelsäure gibt mit Wasser violette Flocken. — Die Küpe färbt Baumwolle violett.





## 3-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

**3-Amino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) beim Erwärmen mit Ammoniumsulfhydrat (SCHOLL, SCHNEIDER, EBERLE, B. 37, 4436; SCHOLL, Privatmitteilung). — Rote Nadeln. Schmilzt bei  $310^\circ$  noch nicht. Sublimierbar.



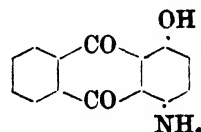
Vgl. auch den Artikel Purpuroxanthinamid auf S. 277.

**5.8-Dichlor-3-dimethylamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{16}H_{11}O_3NCl_2 = C_6H_5Cl_2(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch 1-stdg. Erhitzen der 3.6-Dichlor-2-[2-oxy-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1920) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SEVERIN, Bl. [3] 29, 62). — Violett bronzefarbene Blättchen (aus Eisessig). F:  $185^\circ$ .

**5.6.7.8-Tetrachlor-3-diäthylamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{18}H_{13}O_3NCl_4 = C_6H_5Cl_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch 20 Minuten langes Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1911) mit der 8-fachen Menge rauch. Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade und Eingießen der Reaktionsmasse in kaltes Wasser (HALLER, UMBROVE, Bl. [3] 25, 749). — Bronzeviolette Schuppen (aus Eisessig und Alkohol). F:  $192^\circ$ .

## 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

**4-Amino-1-oxy-anthrachinon**, **4-Amino-erythrooxyanthrachinon**, **Chinizarinamid**  $C_{14}H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) mit Phthalsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 94396; C. 1898 I, 543). Durch Behandlung von 1-Nitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 791) mit Schwefel-sesquioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 94396). Durch Erhitzen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit Ammoniak (B. & Co., D. R. P. 94396). Aus 1-Amino-anthrachinon bei mehrtägigem Stehen mit rauchender Schwefelsäure (80%  $SO_3$ ) bei  $25-40^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 154353; C. 1904 II, 1013). Aus 1-Amino-anthrachinon beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° B $\acute{e}$ ) und Borsäure auf  $180-200^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 164727; C. 1905 II, 1702). Aus 1-Amino-anthrachinon durch Erhitzen mit Schwefelsäure (66° B $\acute{e}$ ), Borsäure und Mercuriosulfat auf  $190-200^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 162035; C. 1905 II, 864). Beim Behandeln von 4-Brom-1-amino-anthrachinon mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure (B. & Co., D. R. P. 203083; C. 1908 II, 1659). Aus 1-Hydroxyl-amino-anthrachinon (Syst. No. 1938) durch Umlagerung mittels konz. Schwefelsäure (R. E. SCHMIDT, GATTERMANN, B. 29, 2943). Durch Erhitzen des Einwirkungsproduktes von Hydroxylamin auf diazotiertes 1-Amino-anthrachinon [Anthrachinondiazohydroxylamid (Syst. No. 2242)] mit konz. Schwefelsäure (WACKER, B. 35, 3923). — Rotviolett Krystallpulver (aus Alkohol + Wasser). F:  $207-208^\circ$ ; löslich in Alkohol und Benzol mit fuchsinroter, in Natronlauge mit violetter und in konz. Salzsäure mit gelber Farbe (W.). — Gibt mit rauchender Schwefelsäure (60%  $SO_3$ ) in Gegenwart von Borsäure 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1928) (B. & Co., D. R. P. 161035; C. 1905 II, 283). Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung gibt beim Kochen mit Alkali eine in Natronlauge mit roter Farbe lösliche Verbindung, die wahrscheinlich Monooxyanthrachinon ist; kuppelt man die Diazoverbindung mit Dimethylamin und erhitzt die erhaltene Diazoaminoverbindung mit Schwefelsäure auf  $160-180^\circ$ , so erhält man Chinizarin (W.). Beim Erhitzen mit 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) in Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid entsteht Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 270) (B. & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206). Beim Erhitzen mit 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) unter Zusatz von Kaliumacetat und Kupferstaub in Nitrobenzol entsteht [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 270) (B. & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288). Überführung in 4-Acetamino-1-oxy-anthrachinon durch Essigsäureanhydrid in konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; C. 1909 II, 765. Durch Erhitzen mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) und Nitrobenzol entsteht N.N'-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-succinamid (S. 270) (B. & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). Durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Borsäure entsteht 1-Amino-4-anilino-anthrachinon (S. 198) (B. & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin und kristallisierter Borsäure auf  $150-160^\circ$  1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190). Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure auf  $100-130^\circ$  Leukochinizarin (S. 242) (B. & Co., D. R. P. 94396). Beim Erhitzen mit 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kaliumacetat und Kupferchlorid entsteht [4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin (S. 271) (B. & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206).



**4-Amino-1-methoxy-anthrachinon**  $C_{15}H_{11}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus 1-Methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 339) durch Nitrieren und Reduzieren der Nitroverbindung (Höchstes Farbw., D. R. P. 191731; C. 1908 I, 570). — Beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht [Anthrachinonyl-(2)]-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216). Ersetzt man hierbei das 2-Chlor-anthrachinon durch 2,6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788), so entsteht 2,6-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon (B. & Co.). Analog vollzieht sich die Reaktion mit 2,7-Dichlor-anthrachinon (B. & Co.). Beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der 4-Aminotoluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923), Zinnchlorür, Borsäure und Natriumacetat entsteht ein grüner Farbstoff (H. F.).

**4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) und Methylamin in Pyridin auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 144634; C. 1903 II, 750). Aus 1-Methylamino-anthrachinon (S. 179) und rauchender Schwefelsäure (80%  $SO_3$ ) bei 30–35° (B. & Co., D. R. P. 154353; C. 1904 II, 1013). Beim Behandeln von 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 203083; C. 1908 II, 1659). — Bronzeglänzende Krystalle. Die Lösungen in Chloroform oder Eisessig sind violett; die Lösung in rauchender Salzsäure ist gelb und gibt beim Verdünnen mit Wasser einen violetten Niederschlag (B. & Co., D. R. P. 144634).

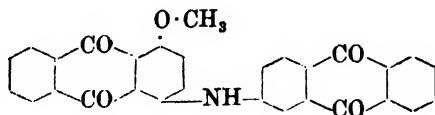
**4-Dimethylamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus Chinizarin und Dimethylamin in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1903 II, 1372). — Braunrote Nadeln mit grünem Schimmer (aus Pyridin). F: 245°; die Lösung in Chloroform ist blaurot, die in konz. Salzsäure ist goldgelb und gibt beim Eingießen in Wasser einen violettbraunen Niederschlag; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist lebhaft orangerot und wird auf Zusatz von Borsäure blaurot mit gelber Fluoreszenz; die Lösung in Natronlauge ist violett (B. & Co., D. R. P. 136777). — Beim Erhitzen mit überschüssigem p-Toluidin und mit Borsäure auf 180–200° entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 199) (B. & Co., D. R. P. 139581; C. 1903 I, 680).

**4-Anilino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{20}H_{13}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Man erhitzt 1 Tl. Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 10 Tln. Anilin und 1 Tl. Eisessig 2–3 Stdn. auf ca. 120–125°, gießt die Schmelze nach dem Erkalten in verd. Salzsäure, filtriert, wäscht und oxydiert das Reaktionsprodukt in Schwefelsäure oder Eisessig mit Braunstein (BAYER & Co., D. R. P. 93223, 98011; *Frdl.* 4, 320; 5, 292). Durch 1-stdg. Erhitzen von gleichen Teilen Leukochinizarin, Anilin und Eisessig auf 120–125° bei Luftzutritt (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] 76, 140; C. 1908 I, 2178). — Blauschwarze Nadeln (aus Eisessig), dunkelvioletten metallglänzenden Nadeln (aus Methylalkohol). F: 158° (B. & Co.), 153° (G.). Schwer löslich in Alkohol mit violetter, leichter in Chloroform mit blauvioletter und in Eisessig mit blauer Farbe (G.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe, die auf Zusatz von Borsäure blau wird (B. & Co.; G.). Sehr wenig löslich in Alkalien mit violetter Farbe (G.).

**4-o-Toluidino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) und o-Toluidin in Eisessig bei 120–125° unter Luftzutritt (GRANDMOUGIN, C. 1908 I, 2178). — Dunkelviolette Krystalle (aus Alkohol). F: 166°. Löslich in Alkohol und Eisessig mit violetter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat eine Acetylverbindung [schwarzeviolette Krystalle (aus Alkohol); F: 149°].

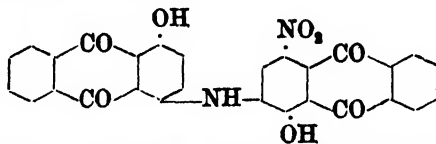
**4-p-Toluidino-1-oxy-anthrachinon**, Chinizarinblau  $C_{21}H_{15}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit p-Toluidin und sehr wenig Salzsäure einige Zeit auf 100°; die entstehende Leukoverbindung oxydiert sich leicht zu Chinizarinblau (FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 II, 339). Durch Erhitzen von Leukochinizarin und p-Toluidin in Eisessig auf 120–125° unter Luftzutritt (GRANDMOUGIN, C. 1908 I, 2179). — Violett-schwarze Nadeln (aus Eisessig). F: 183° (G.). Löslich in Benzol (F., SCH.) und Eisessig (F., SCH.; G.) mit blauvioletter Farbe. Löslich in Schwefelsäure mit grünlichblauer Farbe (G.). Löslich in alkoh. Natronlauge mit rein blauer Farbe (F., SCH.). — Liefert durch Sulfurierung den Farbstoff Alizarininsol (Syst. No. 1923) (vgl. *Schultz*, Tab. No. 852).

[Anthrachinonyl-(2)]-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin  $C_{20}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (s. o.) mit 2-Chlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 787) in Gegenwart von Kupfer-



chlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216). Beim Erhitzen von 4-Brom-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit 2-Amino-anthrachinon (S. 191) unter denselben Bedingungen (B. & Co.). — Bordeaux-farbenes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

**[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(8)]-amin**  $C_{28}H_{14}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) unter Zusatz von Kaliumacetat und Kupferstaub in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.



**Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-amin**  $C_{28}H_{16}O_8N = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)]_2NH$ . B. Bei 2—3-stdg. Erhitzen von 12,9 kg 4-Chlor-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) mit 12 kg 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) in 200 kg Nitrobenzol bei Gegenwart von 7 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 162824; C. 1905 II, 1206). — Bronze-farbene Krystalle. Die Lösung in warmem Nitrobenzol ist blau, die in konz. Schwefelsäure lauchgrün.

**4-Acetamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{16}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon durch Acetylieren in Gegenwart von konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 211958; C. 1909 II, 765).

**4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{16}H_{10}O_4NCl = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon und Chloracetylchlorid (Bd. II, S. 199) in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Orangerote Nadeln. Die Lösung in Pyridin und in konz. Schwefelsäure ist orange. — Beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des 1-Sulphydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) in Alkohol entsteht 4-[S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykolylamino]-1-oxy-anthrachinon (s. u.). Analog verläuft die Reaktion mit 1,5-Disulphydryl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 457).

**4-Benzamino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon durch Erhitzen mit Benzoylchlorid in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Rote goldglänzende Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin mit oranger Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe. Findet unter der Bezeichnung Alcolrosa (vgl. Schultz, Tab. No. 818) Verwendung als Küpenfarbstoff.

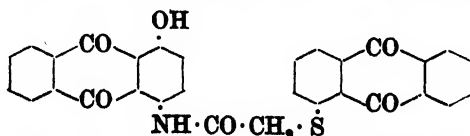
**4-Benzamino-1-methoxy-anthrachinon**  $C_{23}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Die Lösung in Pyridin ist goldgelb; konz. Schwefelsäure löst braun. Findet unter der Bezeichnung Algolscharlach (vgl. Schultz, Tab. No. 815) Verwendung als Küpenfarbstoff.

**N,N'-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{23}H_{20}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) in Nitrobenzol mit Succinylchlorid (Bd. II, S. 613) auf 100° (BAYER & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

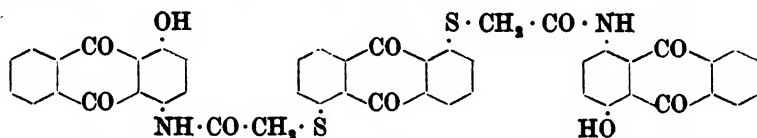
**N,N'-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)]-succinamid**  $C_{24}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2-]_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) in Nitrobenzol mit Succinylchlorid auf 100° (B. & Co., D. R. P. 212436; C. 1909 II, 769). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist orange.

**N,N'-Bis-[4-oxy-anthrachinonyl-(1)]-adipinsäurediamid**  $C_{24}H_{24}O_8N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2-]_2$ . B. Durch Erhitzen von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) mit Adipinsäure in Nitrobenzol auf 100—110° und Eintragen von Phosphor-pentachlorid (BAYER & Co., D. R. P. 216980; C. 1910 I, 312). — Rötlich braunes Pulver.

**4-{[Anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino}-1-oxy-anthrachinon, 4-{[S-[Anthrachinonyl-(1)]-thioglykolylamino]-1-oxy-anthrachinon**  $C_{20}H_{11}O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 1-Sulphydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) mit 4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon (s. o.) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun.

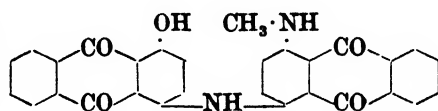


**S.S'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-(mercaptoacetamino)-1-oxy-anthrachinon],**  
**S.S'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-thioglykolylamino-1-oxy-anthrachinon]**  
 $C_{46}H_{30}O_{10}N_2S_2$ , s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen der Dinatriumverbindung des

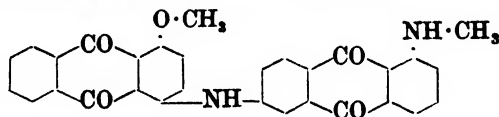


1.5-Disulphydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 457) mit 4-Chloracetamino-1-oxy-anthrachinon in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; *C.* 1909 II, 1286). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braun.

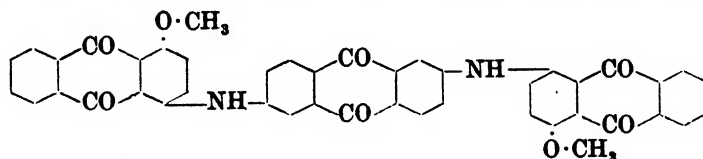
**[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-[4-methylamino-anthrachinonyl-(1)]-amin**  $C_{30}H_{21}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2–3-stdg. Erhitzen von 15,8 kg 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon (S. 185) mit 12 kg 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) in 200 kg Nitrobenzol bei Gegenwart von 7 kg Kaliumacetat und 1 kg Kupferchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 162824; *C.* 1905 II, 1206). — Schwarze Nadeln. Die Lösung in warmem Nitrobenzol ist blaugrün, die in konz. Schwefelsäure grünblau.



**[4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-[5-methylamino-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $C_{30}H_{29}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon mit 6-Chlor-1-methylamino-anthrachinon (S. 184) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; *C.* 1910 I, 216). — Violettes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.

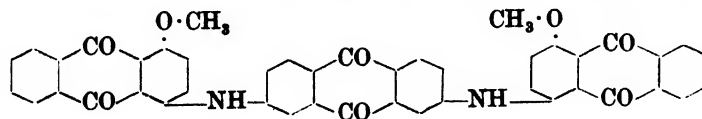


**2.6-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon**  $C_{44}H_{29}O_8N_2$ , s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) mit 2.6-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) in Gegenwart von Kupferchlorür,



entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 216668; *C.* 1910 I, 216). — Braunviolettes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau. Findet unter dem Namen Algorbordeaux (vgl. *Schulz*, *Tab.* No. 829) als Küpenfarbstoff Verwendung.

**2.7-Bis-[4-methoxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-anthrachinon**  $C_{44}H_{29}O_8N_2$ , s. untenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269)

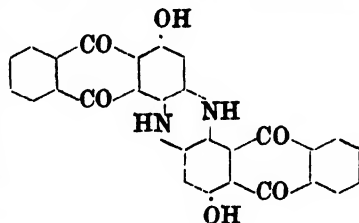


mit 2.7-Dichlor-anthrachinon (Bd. VII, S. 788) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 216668; *C.* 1910 I, 216). — Dunkelviolettes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

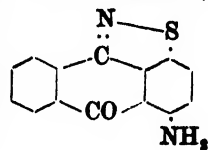
**3-Chlor-4-amino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_3NCl = C_6H_4(CO)_2C_6HCl(OH) \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.4-Dichlor-1-amino-anthrachinon (S. 184) mit Schwefelsäure, mit oder ohne Zusatz von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 203083; *C.* 1908 II, 1659). — Braunrotes Pulver. Löst sich in Pyridin blaurot, in Schwefelsäure gelb und in Schwefelsäure + Borsäure blaurot mit Fluorescenz.

**2-Brom-4-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon**, Bromchinisarinblau  $C_{21}H_{17}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_4Br(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 127532; C. 1902 I, 287). Aus 2-Brom-4-nitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 127439; C. 1902 I, 1032). — Blaue Nadeln (aus Eisessig). Die Lösung in Anilin ist blau, die Lösung in Schwefelsäure ist grün, auf Zusatz von Borsäure blau; beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf  $100^\circ$  entsteht eine Sulfonsäure, welche Wolle in saurem Bade blau färbt (B. & Co., D. R. P. 127532).

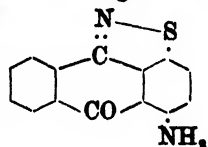
**3-Brom-4-amino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{16}H_{13}O_2NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_4Br(OH) \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen von 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon mit Schwefelsäuremonohydrat auf  $100$ – $110^\circ$  oder mit rauchender Schwefelsäure auf  $30$ – $40^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 203083; C. 1908 II, 1659). — F:  $243^\circ$  (Zers.); löst sich in Pyridin blau-rot, in Schwefelsäure gelb, Zusatz von Borsäure bewirkt Umschlag dieser Farbe nach Blaurot (B. & Co., D. R. P. 203083). — Beim Erhitzen mit Kupferpulver, wasserfreiem Natriumacetat und Nitrobenzol oder mit Kupferpulver, Ätznatron und Naphthalin entsteht das Dioxindanthren der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3638) (B. & Co., D. R. P. 193121; C. 1908 I, 573).



**4-Amino-1-sulfhydryl-anthrachinon**, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan  $C_{16}H_{13}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(SH) \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Chlor-1-amino-anthrachinon (S. 183) und Natriumhydrosulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 206536; C. 1909 I, 1059). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Pyridin). Löst sich in Pyridin violettrot, in konz. Schwefelsäure orangegelb (B. & Co., D. R. P. 206536). — Beim Erhitzen mit Schwefel, Schwefelnatrium und 10%igem wäßrigem Ammoniak auf  $100^\circ$  entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4383) (BAYER & Co., D. R. P. 216306; C. 1910 I, 69). — Natriumsalz. Krystallinisch. Löslich in Wasser mit blauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 206536).



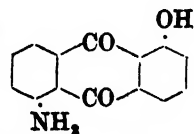
**4-Amino-1-rhodan-anthrachinon**, [4-Amino-anthrachinonyl-(1)]-rhodanid  $C_{16}H_{13}O_2N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(S \cdot CN) \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen der wäßr. Lösungen von 4-Amino-1-diazo-anthrachinon und Kaliumrhodanid auf  $90$ – $100^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 216306; C. 1910 I, 69). — Braunrotes Pulver. Die Lösung in Alkohol ist rot und wird auf Zusatz von Alkali blau. — Beim Erhitzen mit Schwefel, Schwefelnatrium und 10%igem wäßrigem Ammoniak im Wasserbade entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4383).



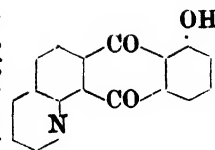
**4-p-Toluidino-1-sulfhydryl-anthrachinon**, [4-p-Toluidino-anthrachinonyl-(1)]-mercaptan  $C_{21}H_{19}O_2NS = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(SH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Chlor-1-p-toluidino-anthrachinon (S. 183) und Natriumhydrosulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 206536; C. 1909 I, 1059). — Dunkelblaue Nadeln (aus Pyridin). Die Lösung in Pyridin ist violett, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist anfangs schmutzig-braun, dann violett.

#### 5-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate.

**5-Amino-1-oxy-anthrachinon**, 5-Amino-erythrooxyanthrachinon  $C_{16}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen des Kombinationsproduktes aus diazotiertem 1,5-Diamino-anthrachinon und Ammoniak mit Schwefelsäure ( $66^\circ$  Bé) und Borsäure auf  $150^\circ$  (WACKER, B. 35, 3925). Aus dem Natriumsalz der 5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit Kalkmilch oder mit Bariumhydroxyd und Wasser unter Druck auf  $160$ – $170^\circ$  (Höchster Farb., D. R. P. 148875; C. 1904 I, 556). — Braunrote Prismen (aus Benzol). F:  $210^\circ$  (H. F., D. R. P. 148875),  $215^\circ$  bis  $216^\circ$  (W.). Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol und Benzol (W.; H. F., D. R. P. 148875). Löslich in Natronlauge und in Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (W.). — Beim Verschmelzen mit Alkali wird Ammoniak unter Blaufärbung abgespalten (W.). Durch Einw. von Brom entstehen Bromderivate, die mit aromatischen Aminen Farbstoffe liefern (H. F.,



D. R. P. 149780; C. 1904 I, 909). Läßt sich in das Oxyanthrachinon-chinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3240) überführen (H. F., D. R. P. 149781; C. 1904 I, 1045). Liefert beim Kochen mit Eisessig und Natriumacetat ein Monoacetylderivat, beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetylderivat (H. F., D. R. P. 148875). —  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Purpurrote Blättchen. Wird durch Wasser dissoziiert (W.). — Calcium-salz. Roter, fast unlöslicher Niederschlag (H. F., D. R. P. 148875).



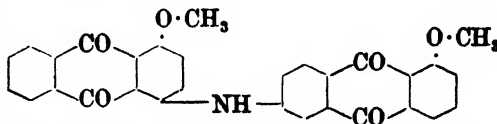
**5-Amino-1-phenoxy-anthrachinon**  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 5-Nitro-1-amino-anthrachinon (S. 188) und Phenolkalium (BAYER & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517). — Rötliche Nadeln (aus Solventnaphtha). Löst sich in organischen Mitteln mit gelber Farbe, in rauchender Schwefelsäure von 80%  $\text{SO}_3$ -Gehalt reinblau (B. & Co., D. R. P. 158531). — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf 60–70° entsteht eine Sulfonsäure (B. & Co., D. R. P. 164129; C. 1905 II, 1476).

**5-Dimethylamino-1-phenoxy-anthrachinon**  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 5-Nitro-1-dimethylamino-anthrachinon (S. 188) und Phenolkalium (BAYER & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517). Aus Anthrarufindiphenyläther (Bd. VIII, S. 454) durch Erhitzen mit einer Lösung von Dimethylamin in Pyridin auf 110–115° (B. & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 147–149° (B. & Co., D. R. P. 165728). Löst sich in konz. Salzsäure gelb, in Schwefelsäure orangegelb (B. & Co., D. R. P. 158531).

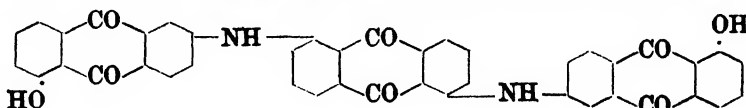
**5-Anilino-1-phenoxy-anthrachinon**  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 5-Nitro-1-anilino-anthrachinon (S. 188) und Phenolkalium (BAYER & Co., D. R. P. 158531; C. 1905 I, 1517). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 188–190°. Löst sich in organischen Mitteln rot, in rauchender Schwefelsäure von 80%  $\text{SO}_3$ -Gehalt blau.

#### Derivate des 6-Amino-1-oxy-anthrachinons.

**[4-Methoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin** **[5-methoxy-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-methoxy-anthrachinon (S. 269) mit 6-Chlor-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340) in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216). — Bordeauxfarbenes Pulver. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.



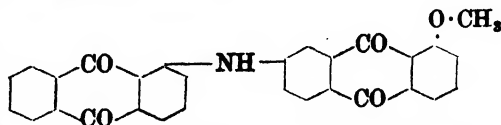
**1.5 Bis-[5-oxy-anthrachinonyl-(2)-amino]-anthrachinon**  $\text{C}_{24}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_3$ , s. untenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) mit 6-Chlor-



1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340), Nitrobenzol, Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; C. 1909 II, 2106). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbbraun, die Lösung in siedendem Nitrobenzol ist zwiebelrot.

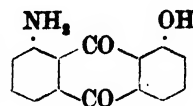
#### Derivat des 7-Amino-1-oxy-anthrachinons.

**[Anthrachinonyl-(1)]-[8-methoxy-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Amino-anthrachinon (S. 177) mit 7-Chlor-1-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 340), Nitrobenzol, Kupferoxyd und calcinierter Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 212470; C. 1909 II, 770). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist braungelb.



#### 8-Amino-1-oxy-anthrachinon und seine Derivate

**8-Amino-1-oxy-anthrachinon**, **8-Amino-erythrooxyanthrachinon**, **Chrysinamid**  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 5-stdg. Erhitzen einer bei 0° mit Ammoniak gesättigten Paste von Chrysin (Bd. VIII, S. 458) im geschlossenen Rohr auf 145° (SCHROEDORFF, B. 36, 2936). Durch Erhitzen des Kombinationsproduktes aus diazo-





tiertem 1,8-Diamino-anthrachinon und Ammoniak mit Schwefelsäure auf 140—150° (WACKER, B. 35, 3927). Aus 8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 1928) durch Erhitzen mit Hydraten alkal. Erden unter Druck (Höchstes Farb., D. R. P. 148875; C. 1904 I, 556). — Braune Nadeln (aus Benzol). F: 214—215° (W.), 230° (H. F., D. R. P. 148875). Löslich in Alkohol und Benzol mit gelbroter Farbe (W.). Löslich in Natronlauge mit blutroter Farbe (W.). Löslich in Barytwasser (SCH.). — Wird in siedender alkoholischer Lösung von salpetriger Säure (entwickelt aus Natriumnitrit mit verd. Schwefelsäure) in Erythroxyanthrachinon übergeführt (SCH.). Durch Einw. von Brom entstehen Bromderivate, die mit aromatischen Aminen Farbstoffe liefern (H. F., D. R. P. 149780; C. 1904 I, 909).

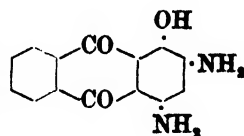
**8-Dimethylamino-1-phenoxy-anthrachinon**  $C_{23}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus Chrysazindiphenyläther (Bd. VIII, S. 459) mit einer Lösung von Dimethylamin in Pyridin bei 115° (BAYER & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). — F: 127—128°.

**8-Anilino-1-phenoxy-anthrachinon**  $C_{23}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot C_6H_5$ . B. Aus Chrysazindiphenyläther und Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 165728; C. 1906 I, 516). — Nadeln. F: 173—174°.

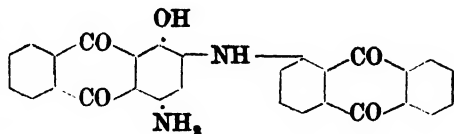
**2,4,5,7-Tetranitro-8-amino-1-oxy-anthrachinon<sup>1)</sup>, Chrysammidsäure**  $C_{14}H_5O_{11}N_8 = H_2N \cdot C_6H(NO_2)_3(CO)_2C_6H(NO_2)_3 \cdot OH$ . B. Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen von Chrysammidsäure (Bd. VIII, S. 461) mit Ammoniak (SCHÜCK, A. 65, 236; vgl. MULDER, J. pr. [1] 48, 5; J. 1847/48, 541; GRAEBE, LIEBERMANN, A. Spl. 7, 310). — Dunkel olivgrüne Nadeln. Löst sich in Wasser mit dunkler Purpurfarbe (SCH.). Wird von verd. Säuren nicht angegriffen, gibt aber beim Kochen mit Salpetersäure oder beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure Ammoniak und Chrysammidsäure (SCH.). Die Salze gleichen sehr denen der Chrysammidsäure; sie detonieren heftig beim Erhitzen (SCH.). — Kaliumsalz. Nadeln mit grünem Metallglanz (SCH.). — Bariumsalz. Dunkelrotes Krystallpulver (SCH.).

#### Diaminoderivate des 1-Oxy-anthrachinons.

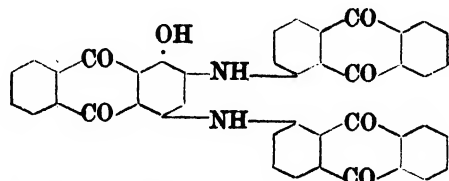
**2,4-Diamino-1-oxy-anthrachinon, 2,4-Diamino-erythroxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,4-Dinitro-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) durch Schwefelnatrium (Höchstes Farb., D. R. P. 183332; C. 1907 II, 765). — Braunrote Nadeln (aus Eisessig). F: 266°. Lösung in konz. Schwefelsäure gelb.



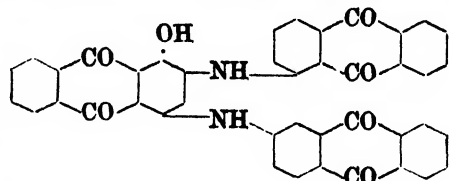
**[Anthrachinonyl-(1)]-[1-oxy-4-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin**  $C_{28}H_{19}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von [Anthrachinonyl-(1)]-[4-nitro-1-oxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 267) mit Schwefelnatrium (BAYER & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288).



**2,4-Bis-[anthrachinonyl-(1)-amino]-1-oxy-anthrachinon**  $C_{28}H_{19}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2,4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) mit 2 Mol.-Gew. 1-Amino-anthrachinon (S. 177) in Gegenwart von Soda und Kupferchlorid in geschmolzenem Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün und scheidet beim Eingießen in Wasser rotviolette Flocken ab.

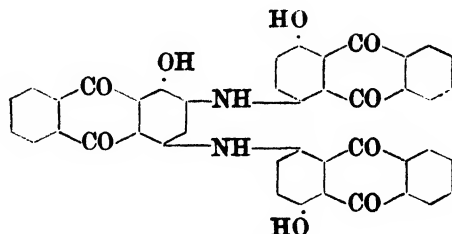


**2-[Anthrachinonyl-(1)-amino]-4-[anthrachinonyl-(2)-amino]-1-oxy-anthrachinon**  $C_{28}H_{19}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus [Anthrachinonyl-(1)]-[1-oxy-4-amino-anthrachinonyl-(2)]-amin (s. o.) durch Erhitzen mit 2-Chloranthrachinon in Gegenwart von Alkaliacetat und Kupferstaub in Naphthalin auf 215° (B. & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288). — Schwarze Prismen. — Färbt Baumwolle in der Küpe violett.



<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. Höchste Farb., D.R.P. 183332; *Frdl.* 8, 271; ROBINSON, SIMONSEN, Soc. 95, 1088, und die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von LÉGER, C. r. 153 [1911], 114; *Bl.* [4] 9 [1911], 908.

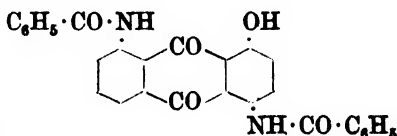
**2.4 - Bis - [4 - oxy - anthrachinonyl - (1 - amino) - 1 - oxy - anthrachinon**  $C_{28}H_{18}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 2.4-Dibrom-1-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 341) und 4-Amino-1-oxy-anthrachinon in Naphthalin bei Gegenwart von Soda und Kupferchlorid auf 215° (B. & Co., D. R. P. 208162; *C.* 1909 I, 1288). — Krystalle. In konz. Schwefelsäure grünblau löslich. — Färbt Baumwolle in der Kufe blau-schwarz.



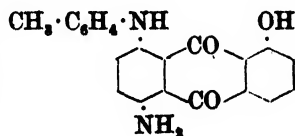
**2.4 - oder 3.4 - Dianilino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{26}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5(CO)_2C_6H(OH)(NH \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Anilin und Purpurin (Bd. VIII, S. 509) [oder 2-Brom-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) oder 2-Anilino-1.4-dioxy-anthrachinon (S. 288)] durch Erhitzen mit Borsäure auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 86150, 86539; *Frdl.* 4, 308, 312; D. R. P. 114199; *C.* 1900 II, 884). — Krystalle (aus Anilin). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau und wird beim Stehen violett; auf Zusatz von Borsäure erfolgt kein Farbumschlag (B. & Co., D. R. P. 86150). — Sulfurierung: B. & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* 4, 325.

**2.4 - oder 3.4 - Di - p - toluidino - 1 - oxy - anthrachinon**  $C_{28}H_{22}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Purpurin mit p-Toluidin und Borsäure auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 86150; *Frdl.* 4, 308). — Beginnt bei 235° zu erweichen.

**4.8 - Bis - benzamino - 1 - oxy - anthrachinon**  $C_{28}H_{18}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1.5-Bis-benzamino-anthrachinon (S. 207) mit rauchender Schwefelsäure von 5%  $SO_3$ -Gehalt (BAYER & Co., D. R. P. 213500; *C.* 1909 II, 1514). — Lösung in konz. Schwefelsäure rot, in rauchender Schwefelsäure von 20%  $SO_3$ -Gehalt grün (B. & Co.). — Findet unter der Bezeichnung Algorot R extra (vgl. *Schultz*, Tab. No. 819) Verwendung als Küpenfarbstoff.



**5-Amino-8-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{21}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Verschmelzen von 4-Amino-chryszazin mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 201905; *C.* 1908 II, 1308). — F: 212°. Lösung in Alkohol blau, nach Zusatz von Alkali rot. Lösung in konz. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Borsäure blau.



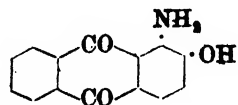
**5-Amino-8-p-toluidino-1-methoxy-anthrachinon**  $C_{22}H_{18}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H \cdot N)C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Nitro-chryszazin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 460) durch Erhitzen mit p-Toluidin und Zinnchlorür auf 60–90° (Höchstes Farbw., D. R. P. 201905; *C.* 1908 II, 1308). — Kupferglänzende Blättchen (aus Chlorbenzol). F: 226°. Lösung in Alkohol blau, auch auf Zusatz von Alkali. Lösung in konz. Schwefelsäure blau.

**5.8-Di-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{28}H_{22}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ . Bei Gegenwart von Borsäure wird durch Schwefelsäure der Anthrachinonkern sulfuriert (BAYER & Co., D. R. P. 170113; *C.* 1906 I, 1723).

**4-Nitro-5.8-di-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon**  $C_{28}H_{21}O_2N_4 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3(NO_2) \cdot OH$ . *B.* Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-1.5-dimethoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 456) mit p-Toluidin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 205881; *C.* 1909 I, 881). — Nadeln (aus Methylalkohol + Ligroin). Löst sich in konz. Schwefelsäure und in rauchender Schwefelsäure von 60%  $SO_3$ -Gehalt mit blauer, in Pyridin und Eisessig mit grüner Farbe.

**2. Aminoderivate des 2-Oxy-anthrachinons**  $C_{14}H_{10}O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 342). Vgl. auch No. 3, S. 277.

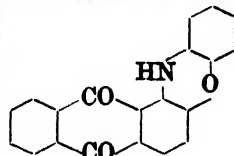
**1-Amino-2-oxy-anthrachinon,  $\alpha$ -Alizarinamid**  $C_{14}H_{10}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht beim Erhitzen von 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) mit Ammoniak unter Druck (DECKER, LAURE, B. 39, 114). Beim Erhitzen von Alizarin (Bd. VIII, S. 439) mit konzentriertem wässrigem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200°; die ammoniakalische Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der gebildete Niederschlag durch wiederholtes Lösen in kaltem Barytwasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt und



schließlich aus Alkohol umkrystallisiert (LIEBERMANN, TROSCHEKE, A. 183, 206). Beim Erhitzen von 1-Amino-2-äthoxy-anthrachinon (s. u.) mit konz. Schwefelsäure auf 200° (LIEBERMANN, HAGEN, B. 15, 1799). Das Triacetylderivat (1-Diacetyl-amino-2-acetoxy-anthrachinon, s. u.) entsteht bei der Oxydation von 1-Diacetyl-amino-2-acetoxy-anthracen (Bd. XIII, S. 723), gelöst in Eisessig, mit Chromsäure; man verseift mit alkoh. Kali (LAGODZINSKI, B. 28, 1423; A. 342, 84). — Braune, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 250° (LIEBERMANN, HAGEN, B. 15, 1799). Löst sich in Alkohol mit brauner Farbe (LIE., T.). Sehr beständig (LIE., T.). Löst sich in ätzenden und kohlensauen Alkalien sowie in Barytwasser mit violett-roter Farbe (LIE., T.). Liefert beim Behandeln in siedendem Alkohol mit salpetriger Säure 2-Oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 342) (LIE., T.). Geht beim Schmelzen mit Kali langsam in Alizarin über, dieses entsteht auch beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° (LIE., T.). —  $Ba(C_{14}H_8O_2N)_2$ . Unkrystallinisch. Wird durch  $CO_2$  zerlegt (LIE., T.).

**1-Amino-2-äthoxy-anthrachinon**  $C_{16}H_{14}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_2H_5(O \cdot C_2H_5) \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 1-Nitro-2-äthoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) mit Eisessig und Zinn bis zu eintretender Rotfärbung der Lösung (LIEBERMANN, HAGEN, B. 15, 1796). — Rote Blättchen. F: 182°. — Bleibt beim Kochen mit alkoh. Kali unverändert. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° 1-Amino-2-oxy-anthrachinon.

**1-Anilino-2-oxy-anthrachinon**  $C_{20}H_{12}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Man stellt aus 2-Acetoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) durch Nitrierung und Verseifung 1-Nitro-2-oxy-anthrachinon dar und erhitzt dieses mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 141575; C. 1903 I, 1382). — Löst sich in Pyridin violettrot, in Eisessig rot, in Natronlauge blau und in konz. Schwefelsäure bräunlichgelb. — Gibt bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessig das Oxazinderivat nebenstehender Formel (Syst. No. 4298).



**1-[4-Nitro-anilino]-2-oxy-anthrachinon**  $C_{20}H_{10}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$ . B. Aus 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 344) und 4-Nitro-anilin in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferacetat (LAUBE, KÖNIG, B. 41, 3874). — Dunkelbraunes Pulver (aus Pyridin). F: 342° (kor.). Schwer löslich in Chloroform und Eisessig, leicht in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin mit dunkelroter Farbe. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe, die auf Zusatz von Dichromat rot wird.

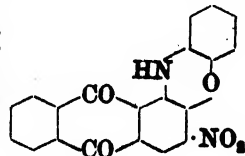
**1-Acetamino-2-oxy-anthrachinon**  $C_{19}H_{14}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon mit Essigsäureanhydrid im geschlossenen Rohr auf 120° (v. PERGER, J. pr. [2] 18, 143). — Dunkelbraune Krystalle (aus Eisessig). Musivgoldglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 170°. Löslich in Alkalien mit braungelber Farbe und daraus durch Säuren fällbar.

**1-Diacetyl-amino-2-acetoxy-anthrachinon**  $C_{22}H_{16}O_2N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 1-Diacetyl-amino-2-acetoxy-anthracen (Bd. XIII, S. 723) beim Kochen mit Chromsäure in Eisessig (LAGODZINSKI, B. 28, 1423; A. 342, 84). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 189° (L., A. 342, 84).

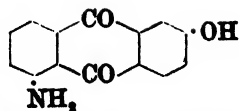
**1-[4-Amino-anilino]-2-oxy-anthrachinon, N-[2-Oxy-anthrachinonyl-(1)]-p-phenyldiamin**  $C_{22}H_{16}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus 1-[4-Nitro-anilino]-2-oxy-anthrachinon durch Natriumsulfid in siedender wäßriger Lösung (LAUBE, KÖNIG, B. 41, 3874). — Schwarzes Pulver (aus Eisessig). Unlöslich in Alkohol, Benzol, leicht löslich in Eisessig, Pyridin und Nitrobenzol mit braunroter Farbe.

**N.N'-Bis-[2-oxy-anthrachinonyl-(1)]-p-phenyldiamin**  $C_{24}H_{18}O_2N_2 = [C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot NH]_2 \cdot C_6H_4$ . B. Aus 1-[4-Amino-anilino]-2-oxy-anthrachinon und 1-Chlor-2-oxy-anthrachinon in siedendem Nitrobenzol in Gegenwart von Kupferpulver (LAUBE, KÖNIG, B. 41, 3875). — Schwarzbraunes Pulver. Schmilzt oberhalb 360°. Schwer löslich in Nitrobenzol, Dimethylanilin und Pyridin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe.

**3-Nitro-1-anilino-2-oxy-anthrachinon**  $C_{20}H_{12}O_2N_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NO_2)(OH) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 1,3-Dinitro-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 141575; C. 1903 I, 1382). — Löst sich in Pyridin und Eisessig violettrot. Sehr wenig löslich in kalter Natronlauge, löslich in heißer Natronlauge mit weinroter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb. — Gibt beim Erhitzen mit Natronlauge 3-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447). — Bei der Oxydation in Eisessig mit Chromsäure entsteht das Oxazinderivat nebenstehender Formel (Syst. No. 4298).

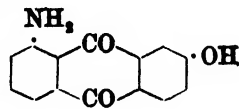


**5-Amino-2-oxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Der entsprechende Methyläther (5-Amino-2-methoxy-anthrachinon, s. u.) entsteht aus 5-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) beim Kochen mit wäsr. Natriumsulfidlösung; man versetzt den Methyläther mit Schwefelsäure von 60° B $\phi$  (Höchstes Farbw., D. R. P. 167699; *C.* 1906 I, 1070). 5-Amino-2-oxy-anthrachinon ist auch erhältlich durch Reduktion von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) und darauf folgenden Ersatz der Sulfogruppe durch Hydroxyl (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216280; *C.* 1909 II, 2106). — Löst sich in verd. Kalilauge rotorange; das Kaliumsalz krystallisiert aus der konz. Lösung in Blättchen (H. F.). — Verwendung zur Darstellung von Küpenfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf.



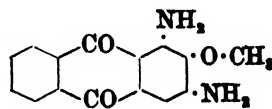
**5-Amino-2-methoxy-anthrachinon**  $C_{14}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Orangefarbene Nadeln (aus Benzol) (Höchstes Farbw., D. R. P. 167699; *C.* 1906 I, 1070).

**8-Amino-2-oxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 8-Nitro-2-oxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) durch Reduktion (Höchstes Farbw., D. R. P. 167699; *C.* 1906 I, 1070). — Ziegelrote Schuppen (aus Essigsäure oder Alkohol). Die Alkalisalze sind in Wasser mit orangegelber Farbe löslich. — Das Hydrochlorid krystallisiert in gelblichen Nadeln (aus Salzsäure).

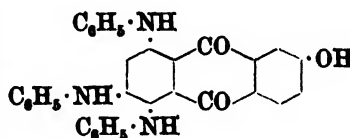


**8-Amino-2-methoxy-anthrachinon**  $C_{14}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot O \cdot CH_3$ . *B.* Aus 8-Nitro-2-methoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 345) durch Kochen mit wäsr. Natriumsulfidlösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 167699; *C.* 1906 I, 1070). — Ziegelrote Nadeln. In heißer Essigsäure leicht löslich.

**1,3-Diamino-2-methoxy-anthrachinon**  $C_{14}H_{11}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 2-[3,5-Diamino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure (Syst. No. 1920) mit Eisessig und Fällen mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; *C.* 1906 I, 475). — Rotgelbe Nadeln. F: 225—230°. Leicht löslich in heißem Eisessig und anderen organischen Lösungsmitteln, schwer in heißem Wasser. Liefert mit Schwefelsäure eine gelbe Lösung, die beim Erhitzen mit Borsäure weinrot wird.



**5,6,8-Triamino-2-oxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Oxyflavopurpurin (Bd. VIII, S. 548), Anilin und Borsäure bei 180° (BAYER & Co., D. R. P. 151511; *C.* 1904 I, 1507). — Metallglänzende Nadeln (aus Pyridin). Löslich in Anilin, Pyridin und Chloroform mit blaugrüner Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird beim Erwärmen rot.



**3. Aminoderivat des 1-Oxy- oder des 2-Oxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$ . Vgl. auch S. 268, 1. Artikel.

**3-Amino-1-oxy-anthrachinon,**

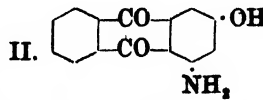
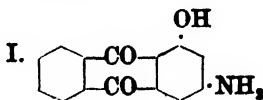
**3-Amino-erythrooxyanthrachinon**

$C_{14}H_9O_2N$ , Formel I oder **4-Amino-**

**2-oxy-anthrachinon**  $C_{14}H_9O_2N$ , For-

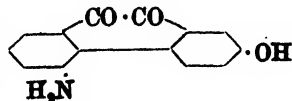
mel II, Purpuroxanthinamid. *B.*

Beim Erhitzen von Purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 448) mit wäsr. Ammoniak auf 150°; man fällt das Produkt mit Salzsäure und reinigt den Niederschlag vom beigemengten Purpuroxanthin durch wiederholtes Lösen in überschüssigem Barytwasser und Fällen mit Säure (LIEBERMANN, A. 188, 217). — Braune, grünglänzende Nadeln (aus Alkohol).



**4. Aminoderivat des 2-Oxy-phenanthrenchinons**  $C_{14}H_9O_2 = C_{14}H_7(O)_2 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 346).

**5-Amino-2-oxy-phenanthrenchinon**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Hydrochlorid entsteht, wenn



<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDENESS, KENNER, Soc. 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, A. 455 [1927], 281, und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.

man 5-Nitro-2-oxy-phenanthrenchinon<sup>1)</sup> mit Zinn und Salzsäure reduziert, das erhaltene Zinndoppelsalz des Aminotrioxypheanthrens mit Schwefelwasserstoff zersetzt und die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung an der Luft eindampft; man zerlegt das Hydrochlorid durch Verreiben mit Kaliumdicarbonatlösung (J. SCHMIDT, LEIPFAND, B. 38, 3736). — Schwarzes Pulver. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün. — Hydrochlorid. Dunkelbraune Schuppen.

## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{15}H_{10}O_3$ .

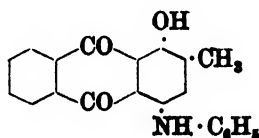
1. *Aminoderivate des 2-Oxy-1-methyl-anthrachinons*  $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(CH_3) \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 348).

**x-Amino-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_9(:O)_2 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion des x-Nitro-2-methoxy-1-methyl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 348) mit alkal. Zinnchlorürlösung (BENTLEY, GARDNER, WEIZMANN, Soc. 91, 1632). — Hellrote Nadeln (aus Methylalkohol). F: 181°.

**x-Acetamino-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon**  $C_{15}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_{14}H_9(:O)_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus x-Amino-2-methoxy-1-methyl-anthrachinon beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (B., G., W., Soc. 91, 1632). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 204°.

2. *Aminoderivat des 1-Oxy-2-methyl-anthrachinons*  $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(CH_3) \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 349).

4-Anilino-1-oxy-2-methyl-anthrachinon  $C_{21}H_{17}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Analog der entsprechenden p-Toluidinverbindung (s. den folgenden Artikel). — Violettbraun. Löslich in Alkohol mit rotvioletter, in Anilin mit blavioletter, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 131405; C. 1902 I, 1288). — Sulfurierung: B. A. S. F., D. R. P. 132817; C. 1902 II, 316.



4-p-Toluidino-1-oxy-2-methyl-anthrachinon  $C_{23}H_{19}O_3N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Man erwärmt in konz. Schwefelsäure gelöstes 4-Brom-1-amino-2-methyl-anthrachinon (S. 223) mit festem Kaliumnitrit auf dem Wasserbade, gießt die Schmelze in Wasser und erhitzt das so erhaltene (nicht näher beschriebene) 4-Brom-1-oxy-2-methyl-anthrachinon mit p-Toluidin in Gegenwart von entwässertem Natriumacetat zum Sieden (Bad. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 131405; C. 1902 I, 1288). — Dunkelviolette Nadeln (aus Eisessig). Löslich in Alkohol mit reinvioletter, in Nitrobenzol mit violettblauer, in Anilin mit blauer, in konz. Schwefelsäure mit blaugrüner Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 131405). Sulfurierung: B. A. S. F., D. R. P. 132817; C. 1902 II, 316.

3. *Aminoderivate des 4- oder des 5-Oxy-2-methyl-anthrachinons*  $C_{15}H_{10}O_3 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(CH_3) \cdot OH$ .

5-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-5-oxy-2-methyl-anthrachinon, „Aminochrysophansäure“  $C_{15}H_{11}O_3N = HO \cdot C_{14}H_9(:O)_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von Chrysophansäure (Bd. VIII, S. 470) mit starkem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200°; die erhaltene Lösung wird mit Salzsäure gefällt, der Niederschlag mit wenig salzsäurehaltigem Alkohol auf 50° erwärmt, dann in Barytwasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure gefällt (LEBERMANN, A. 183, 218; vgl. SCHOLL, PARTHEY, B. 39, 1203 Anm.). Entsteht auch, wenn man Chrysophansäure mit überschüssigem Ammoniak 36 Stunden stehen läßt (O. HESSE, A. 309, 40). — Braune Blättchen (aus Alkohol). Kirschrotes Krystallpulver (aus Eisessig + Wasser). Unlöslich in Äther, ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig (O. H.). — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure allmählich in Ammoniak und Chrysophansäure (L.).

5-Amino-4-oxy- oder 4-Amino-5-oxy-2-methyl-anthrachinon-monoimid  $C_{15}H_{11}O_3N_2 = HO \cdot C_{14}H_9(:O)_2 \cdot NH \cdot NH_2$ . Zur Formulierung vgl. SCHOLL, PARTHEY, B. 39, 1203 Anm. — B. Beim Erhitzen von Chrysophansäure mit starkem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150°; die ausgeschiedenen Krystalle werden mit Salzsäure behandelt, dann in kaltem Barytwasser gelöst und aus der Lösung durch Salzsäure gefällt (LEBERMANN, A. 183, 220). — Löslich in kautischen Alkalien und in Barytwasser (L.). — Wird beim Kochen mit Alkalien und Säuren in Ammoniak und „Aminochrysophansäure“ (s. o.) gespalten (L.; SCH., P.).

<sup>1)</sup> In Bd. VIII, S. 348 auf Grund der früheren Konstitutionsauffassung als 5-Nitro-4-oxy-phenanthrenchinon aufgeführt.

### i) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-24}O_3$ .

1. Aminoderivat des 3'.4'-Dioxy-fuchsons  $C_{13}H_{14}O_3 = O:C_6H_4:C(C_6H_5) \cdot C_6H_3(OH)_2$ .

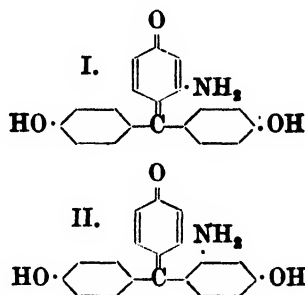
4''-Dimethylamino-3'.4'-dioxy-fuchson-dimethylimoniumhydroxyd<sup>1)</sup>

$C_{13}H_{20}O_3N_2 = (HO)(CH_3)_2N:C \begin{smallmatrix} CH:CH \\ CH:CH \end{smallmatrix} C:C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \cdot C_6H_3(OH)_2$ . Vgl. hierzu den Artikel Protoblau, Bd. XIII, S. 841.

2. Aminoderivate des 4'.4''-Dioxy-fuchsons  $C_{13}H_{14}O_3 = O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  (Bd. VIII, S. 361).

3 oder 2'-Amino-4'.4''-dioxy-fuchson<sup>1)</sup>, Aminoaurin, Isatinrot  $C_{13}H_{13}O_3N$ , Formel I oder II. B. Durch Einw. von Ferricyankalium auf 3.3-Bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C_6H_4 \cdot OH \\ \diagdown NH \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 3240) in Gegenwart von Alkali bei Luftabschluß unter Kühlung (LIEBERMANN, DANAILA, B. 40, 3594). — Orangefarbenes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser und Benzol, sehr leicht löslich in Alkohol, Eisessig. Löslich in Alkali mit kirschroter, in konz. Schwefelsäure mit tieferer Farbe. Absorptionsspektrum: L., D.



5 oder 5'-Chlor-3 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson<sup>1)</sup>, Chloraminoaurin  $C_{13}H_{13}O_3NCl = O:C_6H_4Cl(NH_2):C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  oder  $O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4Cl(OH) \cdot NH_2$ . B. Aus 5-Chlor-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (s. o.) (L., D., B. 40, 3594, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin.

3.5- oder 3'.5'-Dichlor-3 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson<sup>1)</sup>, Dichloraminoaurin  $C_{13}H_{11}O_3NCl_2 = O:C_6H_3Cl_2(NH_2):C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  oder  $O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_3Cl_2(OH) \cdot NH_2$ . Zur Konstitution vgl. VILLIGER, B. 42, 3534. — B. Aus 5.7-Dichlor-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (L., D., B. 40, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin (L., D.).

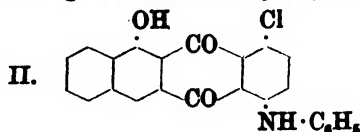
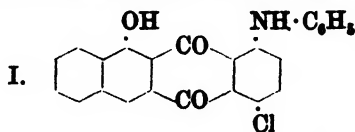
5 oder 5'-Brom-3 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson<sup>1)</sup>, Bromaminoaurin  $C_{13}H_{13}O_3NBr = O:C_6H_4Br(NH_2):C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  oder  $O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_4Br(OH) \cdot NH_2$ . B. Aus 5-Brom-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (L., D., B. 40, 3594, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin.

3.5- oder 3'.5'-Dibrom-3 oder 2'-amino-4'.4''-dioxy-fuchson<sup>1)</sup>, Dibromaminoaurin  $C_{13}H_{11}O_3NBr_2 = O:C_6H_3Br_2(NH_2):C(C_6H_4 \cdot OH)_2$  oder  $O:C_6H_4:C(C_6H_4 \cdot OH) \cdot C_6H_3Br_2(OH) \cdot NH_2$ . B. Aus 5.7-Dibrom-3.3-bis-[4-oxy-phenyl]-oxindol (Syst. No. 3240) analog dem Aminoaurin (L., D., B. 40, 3594, 3597). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie Aminoaurin.

### k) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-26}O_3$ .

1. Aminoderivate des 9-Oxy-naphthacenchinons  $C_{18}H_{16}O_3$  (Bd. VIII, S. 367).

4-Chlor-1-anilino- oder 1-Chlor-4-anilino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>2)</sup>  $C_{24}H_{14}O_3NCl$ , Formel I oder II. B. Man kocht 10 g 1.4-Dichlor-9-oxy-naphthacenchinon



(Bd. VIII, S. 368) mit 100 g Anilin bis zum Eintreten der Blaufärbung (HARROP, NORRIS, WEIMANN, Soc. 95, 285). — Schwarze Krystalle (aus Xylol). Löslich in Eisessig, Nitrobenzol. Die violette Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch rauchende Schwefelsäure dunkelgrün.

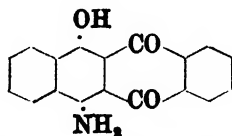
<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Fuchson“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.

<sup>2)</sup> Besifferung der vom Namen „Naphthacenchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.



4-Chlor-1-p-toluidino- oder 1-Chlor-4-p-toluidino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>1)</sup>  $C_{22}H_{19}O_3NCl = HO \cdot C_{10}H_6(CO) \cdot C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog der entsprechenden Anilinoverbindung (S. 279) (H., N., W., Soc. 95, 285). — Bräunlichschwarze Nadeln (aus Xylol).

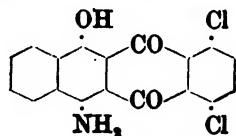
10-Amino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>1)</sup>  $C_{18}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 10-Nitro-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368) mit alkal. Zinnchlorürlösung (DREICHLER, WEIZMANN, B. 86, 2327). Aus 2-[4-Nitro-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 981) in heißem Eisessig durch Reduktion mit Zinkstaub (ORCHARDSON, WEIZMANN, Soc. 89, 121). Aus 2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1920) beim Kochen mit der 20fachen Menge Nitrobenzol (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, Soc. 91, 417; Clayton Aniline Co., D. R. P. 183629; C. 1907 II, 367). — Schwarze, grünglänzende Nadelchen oder tiefrote Krystalle (aus Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb 300° (O., W.). In Nitrobenzol, Anilin, Eisessig mit blauer Farbe löslich; die Lösung in Eisessig fluoresciert gelbrot; ziemlich schwer löslich in Benzol, Toluol, Alkohol und Chloroform, sehr wenig in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff; unlöslich in Salzsäure; löslich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und gelbroter Fluorescenz (Cl. An. Co.). Etwas löslich in alkoholischer Kalilauge (BE., F., TH., W.), unlöslich in Soda (O., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, Soc. 91, 430. — Durch Eintragen von Natriumnitrit in die konz. schwefelsaure Lösung und Kochen der mit Wasser verd. Lösung erhält man 9.10-Dioxy-naphthacenchinon (D., W.).



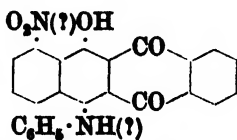
10(P)-Anilino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>1)</sup>  $C_{24}H_{15}O_3N = (C_6H_5 \cdot NH)(HO)C_{10}H_6(CO)_2$ . B. Aus 10(?) - Chlor-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 367) beim Kochen mit der fünffachen Menge Anilin (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, Soc. 91, 419). — Tiefbraune metallglänzende Krystalle. Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, leicht in heißem Anilin und Nitrobenzol (BE., F., TH., W.). Löslich in alkoh. Kali mit blavioletter, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, Soc. 91, 431.

O.N-Diacetylderivat  $C_{24}H_{15}O_5N = [CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_5)](CH_3 \cdot CO \cdot O)C_{10}H_6(CO)_2$ . B. Aus 10(?) - Anilino-9-oxy-naphthacenchinon (s. o.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink (BE., F., TH., W., Soc. 91, 419). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig).

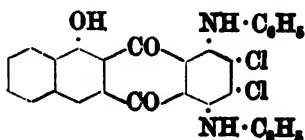
1.4-Dichlor-10-amino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>1)</sup>  $C_{18}H_9O_3NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kuppelt 3.6-Dichlor-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 980) in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid, reduziert den entstandenen Azokörper in warmer Sodalösung mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  und erhitzt die durch verd. Salzsäure gefällte Aminooxynaphthoyldichlorbenzoesäure mit Borsäure und rauchender Schwefelsäure (von 20%  $SO_3$ ) auf 160° (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, Soc. 95, 284). — Schwarze, grün glänzende Nadeln. In siedendem Alkohol mit fuchsinroter Farbe löslich. Löslich in alkoh. Kali mit blauer Farbe; wäsr. Kalilauge bildet ein blaues unlösliches Salz. Die purpurne Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert etwas.



8(P)-Nitro-10(P)-anilino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>1)</sup>  $C_{26}H_{14}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 8(?) . 10(?) - Dinitro-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368) beim Kochen mit Anilin (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, Soc. 91, 420). — Schwarze metallglänzende Krystalle (aus Anilin). Löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter, in alkoh. Kalilauge mit blauer Farbe, unlöslich in wäsr. Alkali (BE., F., TH., W.). Absorptionsspektrum: BALY, TUCK, Soc. 91, 432.



2.3-Dichlor-1.4-dianilino-9-oxy-naphthacenchinon<sup>1)</sup>  $C_{26}H_{14}O_3N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kocht 1.2.3.4-Tetrachlor-9-oxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 368) 12 Stdn. mit Anilin in Gegenwart von etwas Borsäure (HARROP, NORRIS, WEIZMANN, Soc. 95, 288). — Dunkelgrünes Pulver (aus Nitrobenzol). Leicht löslich in Xylol.



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Naphthacenchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch a. Bd. VII, S. 826.

## 2. Aminoderivat des Phenyl- $[\beta,\beta$ -bis-( $\alpha$ -oxy-benzyl)-vinyl]-ketons $C_{22}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$ .

$\gamma$ -Phenylimino- $\beta$ -anilino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha,\alpha$ -bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]- $\alpha$ -propylen  $C_{22}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$  ist desmotrop mit  $\alpha,\beta$ -Bis-phenylimino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma,\gamma$ -bis-[ $\alpha$ -oxy-benzyl]-propan  $C_6H_5 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot C : N \cdot C_6H_5 \cdot CH[CH(OH) \cdot C_6H_5]_2$ , Bd. XII, S. 228.

### 1) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_3$ .

2-[4,4'-Bis-dimethylamino- $\alpha$ -oxy-benzhydriyl]-naphthochinon-(1.4), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-carbinol  $C_{27}H_{28}O_3N_2 =$   

$$C_6H_4 \begin{array}{c} \text{CO} - C \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \text{CO} - CH \end{array}$$
 B. Durch Oxydation von 2-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriyl]-naphthochinon-(1.4) (S. 230) mit Bleidioxid in saurer Lösung (MÖHLAU, KLOPFER, B. 32, 2151). —  $3C_{27}H_{28}O_3N_2Cl + 2ZnCl_2 + 2H_2O$ . Dunkelblaues Krystallpulver (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Alkohol, weniger in Wasser. Färbt grünlichblau.

### m) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-32}O_3$ .

4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-3.4-benzofuran-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-phthalan  $C_{21}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bzw.  

$$C_6H_4 \begin{array}{c} C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH) \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{array} > O^1$$
 1). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, A. ch. [8] 19, 318, 343. — B. Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Anisol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAHLING, C. r. 138, 211; Bl. [3] 33, 1158). — Weißes Krystallpulver. F: 176°; leicht löslich in Benzol, schwer in Alkohol und Äther (G., Str.). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure entsteht die entsprechende Leukobase  $C_{21}H_{22}O_2N_2$  (s. u.) (G., Str.). Verbindet sich mit 1 Mol. Hydroxylamin unter Austritt von 2 Mol. Wasser zu der Verbindung  $C_6H_4 \begin{array}{c} C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] = N \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{array} \cdot O$  (Syst. No. 4382). Analog entsteht mit Phenylhydrazin die Verbindung  

$$C_6H_4 \begin{array}{c} C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] = N \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{array} \cdot N$$
 (Syst. No. 3773) (G., Str.). — Zinkchlorid-doppelsalz. Rote Krystalle (G., Str.).

4''-Dimethylamino-4'-methoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylmethan  $C_{21}H_{22}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  oder 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-methoxy-phenyl]-3.4-benzofuran-dihydrid-(2.5), 1.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-methoxy-phenyl]-phthalan  $C_{21}H_{22}O_3N_2 = C_6H_4 \begin{array}{c} CH[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{array} > O^2$  2). B. Durch Reduktion der salzsäuren Lösung des entsprechenden Carbinols (s. o.) mit Zinkstaub (GUYOT, STAHLING, Bl. [3] 33, 1159). — Farblose Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 246° (unkorr.). Löslich in Säuren ohne Färbung.

4''-Dimethylamino-4'-äthoxy-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2.5-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-2-[4-äthoxy-phenyl]-3.4-benzofuran-dihydrid-(2.5), 3-Oxy-1.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-1-[4-äthoxy-phenyl]-phthalan  $C_{23}H_{24}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$  bzw.  

$$C_6H_4 \begin{array}{c} C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2](OH) \\ C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2] \end{array} > O^3$$
 3). Zur Konstitution vgl. GUYOT, HALLER, A. ch. [8] 19, 318, 343. — B. Aus 1.2-Bis-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzol (S. 228) und Phenetol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (GUYOT, STAHLING, C. r. 138, 213; Bl. [3] 33, 1159). — Weiße Krystalle. F: 175° (G., Str.). — Reagiert mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin wie die analoge Methoxy-Verbindung (s. o.) (G., Str.). — Zinkchloriddoppelsalz. Braune Krystalle. F: 199° (G., Str.).

<sup>1)</sup> Zur Mitberücksichtigung der Auffassung als Benzofuranderivat vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von PÉREARD, A. ch. [9] 7, 850, 852.

<sup>2)</sup> Zur Frage der Konstitution vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KOVACHE, A. ch. [9] 10, 233–236; SMIDEL, B. 61, 2267.

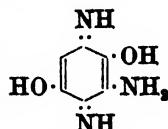
### 3. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-8}O_4$ .

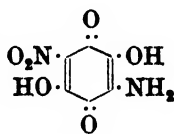
##### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_6H_4O_4$ .

1. *Aminoderivate des 2.5-Dioxy-chinons*  $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2(:O)_2$  (Bd. VIII, S. 377).

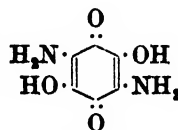
3-Amino-2.5-dioxy-p-chinon-ditimid  $C_6H_3O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XIII, S. 346.



6-Nitro-3-amino-2.5-dioxy-p-chinon  $C_6H_3O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Kaliumsalz (s. u.) scheidet sich beim Stehen einer Lösung von 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in Kaliumcarbonat an der Luft aus (NIETZKI, BENOKISER, B. 18, 500). —  $K_2C_6H_2O_4N_2$ , Schwarze, kupferglänzende Nadeln. Wird aus der Lösung in Wasser durch Alkohol, Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat gefällt. Wird durch Zinnchlorür in das 6-Nitro-3-amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol zurückverwandelt.



3.6-Diamino-2.5-dioxy-p-chinon  $C_6H_4O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von 3.6-Diamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in wäßr. Lösung durch Luft oder durch salpetrige Säure (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 1850). Das Diacetylderivat (s. u.) entsteht beim Stehen von 3.6-Bis-acetamino-1.2.4.5-tetraacetoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) in wäßr. Natronlauge an der Luft (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 1851). — Rotbraune Nadeln. Enthält Krystallwasser, das erst bei 150° entweicht. — Zerfällt beim Kochen mit verd. Säuren in Ammoniak und Tetraoxychinon (Bd. VIII, S. 534).

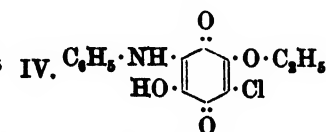
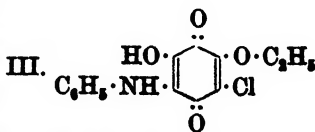
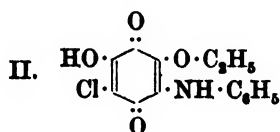
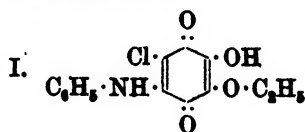


3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-p-chinon  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6(OH)_2(:O)_2$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Bräunlichrote Nadeln. — Löst sich in Alkalilösungen unter Bildung von Salzen; wird von salzsaurem Zinnchlorür zu 3.6-Bis-acetamino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol (Bd. XIII, S. 842) reduziert (NIETZKI, SCHMIDT, B. 21, 1851).

##### 2. *Aminoderivat eines Dioxy-chinons* $C_6H_4O_4 = (HO)_2C_6H_2(:O)_2$ mit unbekannter Stellung der Hydroxylgruppen.

Chlor-anilino-oxy-äthoxy-chinon  $C_{14}H_{13}O_4NCl$ , Formel I, II, III oder IV. Zur Konstitution vgl. GRAEBE, HESS, A. 340, 242.

— B. Man dampft eine mit tiberschüssigem Anilin versetzte alkoholische Lösung des Chlor-dioxy-äthoxy-chinons (F: 167° bis 168°) (Bd. VIII, S. 490) bis zur beginnenden Grünfärbung ein; die mit Wasser verdünnte Lösung säuert man mit Salz-



säure an, filtriert und extrahiert den Niederschlag mit ganz verd. Ammoniak; die ammoniakalische Lösung fällt man durch verd. Schwefelsäure (KEHRMANN, J. pr. [2] 43, 266). — Stahlblaue Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt gegen 180° unter totaler Zersetzung. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit ultramarinblauer Farbe. Leicht löslich in verd. Alkalien und in Ammoniak.

##### 2. Aminoderivate des 2.3.4-Triox-acetophenons $C_8H_6O_4 = (HO)_3C_6H_3 \cdot CO \cdot CH_3$ (Bd. VIII, S. 393).

$\omega$ -Dimethylamino-2.3.4-trioxy-acetophenon,  $\omega$ -Dimethylamino-gallacetophenon, 4-Dimethylaminoacetyl-pyrogallol  $C_{10}H_{11}O_4N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 1 Mol.-Gew.  $\omega$ -Chlor-gallacetophenon (Bd. VIII, S. 394) und 2 Mol.-Gew. Dimethylamin

in alkoh. Lösung (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 278; *B.* 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdd.* 3, 857). — Oxalat  $2C_{10}H_{11}O_4N + C_2H_2O_4$ . Prismen (aus Wasser). F: 190° (D.); schmilzt bei 230–240° unter Verkohlung (Ch. F. v. H.). Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (D.).

$\omega$ -Anilino-2.3.4-trioxy-acetophenon,  $\omega$ -Anilino-gallacetophenon, 4-Anilino-acetyl-pyrogallol  $C_{14}H_{13}O_4N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim kurzen Erhitzen von  $\omega$ -Chlor-gallacetophenon mit Anilin und 50–60%igem Alkohol zum Sieden (NENOKI, *Ж.* 25, 123; *B.* 26 Ref., 588; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdd.* 3, 857). — Blättchen (aus Alkohol). F: 132° (N.; Ch. F. v. H.).

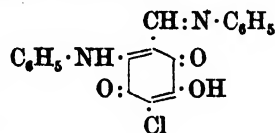
$\omega$ -Methylanilino-2.3.4-trioxy-acetophenon,  $\omega$ -Methylanilino-gallacetophenon, 4-[Methylanilino-acetyl]-pyrogallol  $C_{15}H_{15}O_4N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\omega$ -Chlor-gallacetophenon und Methylanilin (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 281; *B.* 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdd.* 3, 857). — Gelbe Täfelchen. F: 168° (D.; Ch. F. v. H.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Chloroform (D.).

Dimethyl-phenyl-(2.3.4-trioxy-phenacyl)-ammoniumchlorid  $C_{16}H_{19}O_4NCl = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2(C_6H_5)Cl$ . *B.* Aus 20 g  $\omega$ -Chlor-gallacetophenon in 20 ccm absol. Alkohol und 12 g Dimethylanilin beim Erhitzen auf dem Wasserbad (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 282; *B.* 26 Ref., 812). — Prismatische Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus 50%igem Alkohol). F: 123° (D.), 130° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdd.* 3, 857). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, fast unlöslich in Äther und Chloroform (D.).

$\omega$ -p-Phenetidino-2.3.4-trioxy-acetophenon,  $\omega$ -p-Phenetidino-gallacetophenon, 4-[p-Phenetidino-acetyl]-pyrogallol  $C_{16}H_{17}O_5N = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 20 g  $\omega$ -Chlor-gallacetophenon in 20 ccm absol. Alkohol und 27 g p-Phenetidin auf dem Wasserbade (DZIERZGOWSKI, *Ж.* 25, 283; *B.* 26 Ref., 812; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 71312; *Frdd.* 3, 857). — Braungelbe Prismen (aus verd. Alkohol). F: 144° (D.; Ch. F. v. H.). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther und Chloroform, sehr wenig in Wasser (D.).

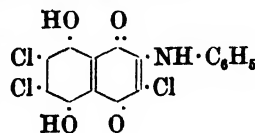
### b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_4$ .

4-Chlor-2-anilino-5-oxy-3.6-diketo- $\Delta^{1,4}$ -dihydro-benzaldehyd-anil (P), 5-Chlor-3-anilino-6-oxy-2-phenyliminomethyl-p-chinon (P)  $C_{17}H_{13}O_5N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Kaliumsalz des 2.4-Dichlor-5-oxy-3.6-diketo- $\Delta^{1,4}$ -dihydrobenzaldehyds (Bd. VIII, S. 401) beim Erhitzen mit 4 Tln. Eisessig und 2 Tln. Anilin im Wasserbad (ZINCKE, BRONG, A. 363, 232). — Orangerote Krystalle (aus Chloroform). F: 250°. Schwer löslich in Eisessig und Chloroform, sehr wenig in Alkohol und Äther. Sehr beständig gegen Alkalien und Säuren.



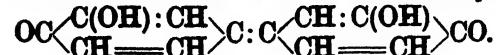
### c) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_4$ .

3.6.7-Trichlor-2-anilino-5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4)  $C_{16}H_8O_4NCl_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen einer essigsäuren Lösung von Tetrachlornaphthazarin (Bd. VIII, S. 414)<sup>1)</sup> mit Anilin (ZINCKE, SCHMIDT, A. 286, 48). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 224°.



### d) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O_4$ .

#### 1. Aminoderivate des 3.3'-Dioxy-diphenochinons $C_{12}H_8O_4 =$



5.5'-Dianilino-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Lignonblau  $C_{28}H_{22}O_4N_2 =$   $\left[ \text{OC} \begin{array}{c} \text{C(O} \cdot \text{CH}_3) : \text{CH} \\ \text{C(NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) : \text{CH} \end{array} \text{C} = \text{C} \right]_2$ . Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, B. 42, 1852. — *B.* Durch kurzes Erhitzen von Anilin mit Cöralignon (Bd. VIII, S. 537)

<sup>1)</sup> Naphthazarin wurde nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von DIMROTH, RUCK, A. 446 [1925], 123; D., ROOS, A. 456 [1927], 177 als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt.

in Eisessiglösung (LIEBERMANN, FLATAU, B. 30, 239; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Cantharidenglanzende, krystallchloroformhaltige Nadeln (aus Chloroform), die bei 110° chloroformfrei werden und den Metallglanz verlieren (L., F.). — Wird durch alkoholische schweflige Säure oder Zinkstaub und Eisessig in eine Leukoverbindung übergeführt, die mit Chromsäurelösung den Farbstoff regeneriert (A.-G. f. A.; LIEBERMANN, CYBULSKI, B. 31, 620).

5.5'-Bis-[3-chlor-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Dichlorlignonblau  $C_{20}H_{10}O_4N_2Cl_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH \cdot C_6H_4Cl)_2$ . B. Aus 3-Chlor-anilin und Cörlignon (Bd. VIII, S. 537) in Eisessig (L., F., B. 30, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Etwas leichter löslich als die folgende Verbindung.

5.5'-Bis-[4-brom-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Dibromlignonblau  $C_{20}H_{10}O_4N_2Br_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH \cdot C_6H_4Br)_2$ . B. Aus Cörlignon und 4-Brom-anilin in Eisessig (L., F., B. 30, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Sehr schwer löslich.

5.5'-Di-p-toluidino-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Dimethylignonblau  $C_{22}H_{14}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)_2$ . B. Man erhitzt 10 Tle. Cörlignon mit 120 Tln. Eisessig und gibt 8 Tle. p-Toluidin hinzu (L., F., B. 30, 239; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Metallglänzende Nadeln (aus Chloroform). Schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, Benzol und Toluol (A.-G. f. A.). — Die alkoh. Lösung bleibt nach Zusatz eines Tropfens alkoh. Kalilauge blau (L., F.). Die grünblaue Lösung in methylalkoh. Salzsäure entfärbt sich allmählich unter Bildung von 2 oder 6-Chlor-5.5'-di-p-toluidino-4.4'-dioxy-3.3'-dimethoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 843) (L., CYBULSKI, B. 31, 620; vgl. L., F.).

5.5'-Bis-[3-nitro-4-methyl-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Dinitro-dimethylignonblau  $C_{24}H_{14}O_4N_4 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4O_2[NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_3]_2$ . B. Aus Cörlignon und 2-Nitro-4-methyl-toluol (Bd. XII, S. 996) in Eisessig (LIEBERMANN, CYBULSKI, B. 31, 621; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Sehr wenig löslich.

5.5'-Dipseudocumidino-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Hexamethylignonblau  $C_{28}H_{24}O_4N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4O_2[NH \cdot C_6H_2(CH_3)_3]_2$ . B. Aus Cörlignon und Pseudocumidin (Bd. XII, S. 1150) in Eisessig beim Erwärmen (LIEBERMANN, FLATAU, B. 30, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Rotmetallglänzende Nadeln. — Gibt beim Kochen mit alkoholischer schwefliger Säure 5.5'-Dipseudocumidino-4.4'-dioxy-3.3'-dimethoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 843) (L., CYBULSKI, B. 31, 620).

5.5'-Di-o-anisidino-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), Dimethoxylignonblau  $C_{26}H_{18}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_{12}H_4O_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und 1 Mol.-Gew. Cörlignon beim Erwärmen mit Eisessig (L., F., B. 30, 240; A.-G. f. A., D. R. P. 94503; *Frdl.* 4, 1059). — Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich schwer in heißem Alkohol, fast unlöslich in Äther.

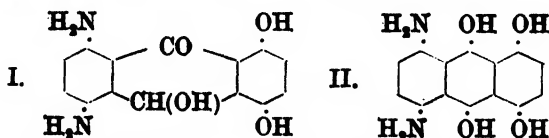
2. Aminoderivat des 2.3.4-Trioxo-benzophenons  $C_{13}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_2(OH)_3$  (Bd. VIII, S. 417).

2'-p-Toluolsulfamino-2.3.4-trimethoxy-benzophenon  $C_{23}H_{23}O_6NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2(O \cdot CH_3)_3$ . B. Aus Pyrogalloltrimethyläther (Bd. VI, S. 1081) mit N-p-Toluolsulfonyl-anthraxisäure-chlorid (Syst. No. 1902) in Gegenwart von Aluminiumchlorid (ULLMANN, DENZLER, B. 39, 4337). — Farblose Krystalschuppen (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in warmem Alkohol, warmem Benzol und warmem Chloroform, schwer in Äther und Ligroin. — Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure, Versetzen der verdünnten Lösung mit Natriumnitrit und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung zum Sieden erhält man 3.4-Dimethoxy-xanthon (Syst. No. 2535).

### e) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_4$ .

5.8 - Diamino - 1.4.10 - trioxo - anthron - (9) bzw. 5.8 - Diamino - 1.4.9.10 - tetraoxo - anthracen

$C_{16}H_{10}O_4N_2$ , Formel I bzw. II. B. Durch Erwärmen von 10 Tln. Leuko-1.4.5.8-tetraoxo-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543) mit 30 Tln. alkoh. Ammoniak unter Druck auf 100° (Höchstes Farbw., D. R. P. 205149; O. 1909 I, 477). — Nadeln (aus verd. Alkohol), die zerrieben ein rotes Pulver geben. Zersetzt sich beim Erhitzen auf 284°. In Wasser fast unlöslich. Sehr wenig löslich in verd. Salzsäure mit gelber Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist in der Kälte rotgelb und zeigt grüne



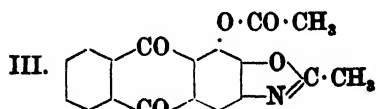
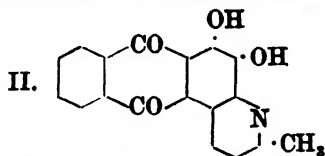
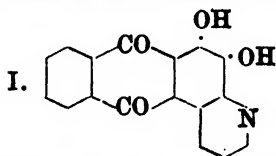
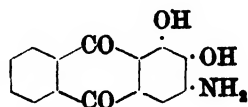
Fluoreszenz, in der Hitze wird sie bläulich rot; Borsäurezusatz ändert die Fluoreszenz nach gelb und bewirkt in der Hitze Blaufärbung. Wird durch verd. Natronlauge unter Oxydation zu 5.8-Diamino-1.4-dioxy-anthrachinon (S. 289) mit blauer Farbe gelöst. — Bei der Kondensation mit p-Toluidin in Pyridinlösung entsteht 5.8-Di-p-toluidino-1.4-dioxy-anthrachinon (S. 289).

## f) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_4$ .

### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_4$ .

1. *Aminoderivate des 1.2-Dioxy-anthrachinons*  $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 439). Vgl. auch No. 7, S. 292.

3-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Amino-alizarin, „ $\beta$ -Amino-alizarin“  $C_{14}H_8O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) in verd. Ammoniak (SCHUNCK, ROEMER, B. 12, 588). Aus 3-Nitro-alizarin durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure allein (ORTH, D. R. P. 62703; *Frdl.* 3, 247) oder mit konz. Schwefelsäure und Glykose, Rohrzucker, Erythrit oder Mannit (BRUNNER, CHUARD, B. 18, 445). — Tiefrote, metallglänzende Prismen (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb  $300^\circ$  (SCH., R.). Sublimiert unter teilweiser Verkohlung in roten Nadeln (SCH., R.). Schwer löslich in Alkohol und in Salzsäure, löslich in Kalilauge mit blauer und in Ammoniak oder Soda mit braunroter Farbe (SCH., R.). Die Lösung in Kalilauge zeigt keine Absorptionsbänder (SCH., R.). — Durch Einw. von Brom und Wasser auf 3-Amino-alizarin entsteht 4-Brom-anthragallol (Bd. VIII, S. 509) (BAYER & Co., D. R. P. 126015; C. 1901 II, 1242). Läßt man eine Lösung von Brom in Eisessig zu einer Lösung von 3-Amino-alizarin in konz. Schwefelsäure bei  $150^\circ$  einfließen, so entsteht 4-Brom-3-amino-alizarin (S. 286) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 126603; C. 1902 I, 83). Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrobenzol (COLLIN, *Bull. Soc. ind. Mulhouse* 66 [1896], *Résumé des séances et procès-verbaux*, S. 117; SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 3. Aufl., Bd. II [Braunschweig 1901], S. 276) oder Arsensäure (KNUEFFEL, B. 29, 708; KN., D. R. P. 87334; *Frdl.* 4, 1134) entsteht Alizarinblau (Syst. No. 3241) (Formel I). 3-Amino-alizarin kondensiert sich mit Formaldehyd in Gegenwart von Säuren zu einem blauen Farbstoff (Höchstes Farbw., D. R. P. 68649; *Frdl.* 3, 249). Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Acetaldehyd und Äthylalkohol



in Gegenwart von Schwefelsäure oder entwässert Oxalsäure entsteht Methylalizarinblau (Syst. No. 3241) (Formel II) (ORTH). Aus 3-Amino-alizarin und Acrolein (Bd. I, S. 725) bildet sich Alizarinblau (ORTH; vgl. AUERBACH, *Ch. Z.* 3, 525). 3-Amino-alizarin gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$  die Verbindung der Formel III (Syst. No. 4300) (ROEM., B. 18, 1666).

Monobenzoylderivat  $C_{21}H_{12}O_5N = C_{14}H_8O_4N(CO \cdot C_6H_5)$ . B. Aus der Dibenzoylverbindung des 3-Amino-alizarins (s. u.) durch kurze Einw. von konz. Schwefelsäure (SCHULTZ, ERBER, *J. pr.* [2] 74, 283). — Dunkelgelbe Nadeln. F:  $275^\circ$ . Löslich in Alkohol mit bräunlich-violetter Farbe; schwer löslich in Äther, Benzol und Chloroform, etwas leichter in Toluol, am besten in Nitrobenzol. Wird durch siedende konzentrierte Salzsäure nicht zersetzt, durch konz. Schwefelsäure mit roter Farbe gelöst. Siedende Sodalösung färbt, ohne zu lösen, schmutziggelb, Natronlauge färbt in der Kälte blau.

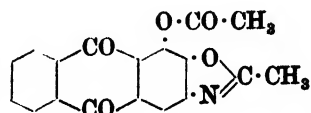
Dibenzoylderivat  $C_{29}H_{18}O_6N = C_{14}H_8O_4N(CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Beim Erhitzen von 3-Amino-alizarin (s. o.) mit Benzoylchlorid in Nitrobenzollösung unter Rückfluß (SCHULTZ, ERBER, B. 35, 906; *J. pr.* [2] 74, 282). — Gelbe Blättchen. F:  $252^\circ$ . Wird beim Reiben stark elektrisch; löslich in Chloroform und Toluol. Verändert sich mit siedender Sodalösung nicht; wird mit Natronlauge, ohne sich zu lösen, dunkelviolet, dann mit Salzsäure wieder gelb.

3-Formamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 3-Formamino-alizarin  $C_{15}H_{10}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot CHO$ . B. Bei 7–8-stdg. Kochen von 3-Amino-alizarin mit  $70\%$ iger Ameisensäure (BRUD'ROMME, RABAUT, *Bll.* [3] 9, 132). — Schwer löslich in Wasser. Löst sich in Natronlauge mit dunkelblauvioletter Farbe. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf  $150^\circ$  tritt Spaltung in 3-Amino-alizarin und Kohlenoxyd ein.



3 - Acetamino - 2 - oxy - 1 - acetoxy - anthrachinon  
 $C_{17}H_{13}O_5N = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ .

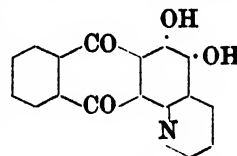
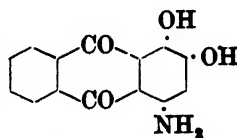
B. Durch Erhitzen von 3-Amino-alizarin mit Essigsäureanhydrid auf  $180^\circ$  und Kochen der entstandenen Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 4300) mit 50%iger Essigsäure (ROEMER, B. 18, 1668). — Rotbraune Krystalle. Schmilzt bei  $268-271^\circ$  unter Gasentwicklung. Löslich in Alkohol mit gelber Farbe. Löslich in Kalilauge mit blauer Farbe; unlöslich in Salzsäure. Löslich in konz. Schwefelsäure mit tief goldgelber Farbe; die Lösung zeigt erst bei starker Verdünnung zwei Absorptionsbänder. — Beim Kochen mit Salzsäure resultiert 3-Amino-alizarin. Gibt mit alkoh. Bleilösung einen violetten Niederschlag. Färbt Tonerdebeizen burgunderrot.



4-Brom-3-amino-1,2-dioxy-anthrachinon, 4-Brom-3-amino-alizarin  $C_{17}H_{11}O_5NBr = C_6H_4(CO)_2C_6H_2Br(OH)_2 \cdot NH_2$ . B. Man behandelt die Lösung von 3-Amino-alizarin (S. 285) in konz. Schwefelsäure bei  $150^\circ$  mit einer Lösung von Brom in Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 126603; C. 1903 I, 83). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F:  $287^\circ$ . Unlöslich in Wasser. Schwer löslich in Eisessig mit gelber Farbe. Die Lösung in heißer Sodalösung oder in heißer Natronlauge ist gelbbraun. Letztere wird beim Stehen an der Luft fuchsinrot. Die Lösung in Schwefelsäure + Borsäure ist gelbbraun mit olivbrauner Fluorescenz. — Beim Erhitzen mit aromatischen Aminen entstehen Verbindungen, deren Sulfonsäuren blauschwarze, blaue bis grüne Farbstoffe bilden.

4 - Amino - 1,2 - dioxy - anthrachinon, 4 - Amino - alizarin,

„ $\alpha$ -Amino-alizarin“  $C_{16}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) beim Behandeln einer alkal. Lösung mit Natriumamalgam (W. H. PERKIN, Soc. 30, 580; J. 1877, 586) oder bei der Einw. von Schwefelammonium (BRASCH, B. 24, 1613). Aus 4-Amino-alizarin-2-methyläther (S. 287) durch Erhitzen der Lösung in konz. Schwefelsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 150322; C. 1904 I, 1043). — Schwarze Nadeln mit grünem Metallglanz (aus Alkohol); dunkelbraune Schuppen mit gelblich-grünem Metallglanz (aus Eisessig). Löst sich in Alkohol und in Alkalien mit karmoisinroter Farbe; die alkoh. Lösung zeigt in der Nähe von D und E zwei Absorptionsbänder (W. H. P.). — Überführung in eine Sulfonsäure: H. F., D. R. P. 82938; Frdl. 4, 329. Beim Erhitzen mit Äthylbromid und Äthylalkohol auf  $150^\circ$  entsteht 4-Äthylamino-1,2-dioxy-anthrachinon (S. 287) (BAYER & Co., D. R. P. 75076; Frdl. 3, 241). 4-Amino-alizarin liefert mit Glycerin und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Pikrinsäure, Nitrobenzol oder 4-Nitro-alizarin das Alizarinchinolin der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3241), dessen Disulfitverbindung als Alizarin grün S (Syst. No. 3241) in den Handel kommt (H. F., D. R. P. 67470; Frdl. 3, 252). Beim Erwärmen eines Gemisches von 4-Amino-alizarin und geschmolzenem Natriumacetat mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $205^\circ$  (s. u.); beim Kochen von 4-Amino-alizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht ein Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $245^\circ$  (s. u.) (SCHULTZ, ERBER, B. 35, 906; J. pr. [2] 74, 276). Bei der Kondensation von 4-Amino-alizarin mit o-Amino-phenolen entstehen Oxazinderivate (Hö. Fa., D. R. P. 156477; C. 1905 I, 481). 4-Amino-alizarin findet unter dem Namen Alizarin granat als Farbstoff Verwendung (vgl. Schultz, Tab. No. 797).



Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $245^\circ$   $C_{18}H_{13}O_5N = C_{14}H_9O_4N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von 4-Amino-alizarin mit überschüssigem Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler (SCHULTZ, ERBER, B. 35, 906; J. pr. [2] 74, 277). Aus dem isomeren Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $205^\circ$  (s. u.) beim Kochen mit Essigsäureanhydrid (SCH., E.). — Rotbraune Blättchen. F:  $245^\circ$ . Löslich in Essigsäureanhydrid, Eisessig, Chloroform und Toluol, schwerer in Aceton und Benzol, fast unlöslich in Äther. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. — Wird durch heiße konzentrierte Salzsäure in 4-Amino-alizarin übergeführt; die Verseifung durch Sodalösung erfolgt erst beim Kochen, durch Natronlauge schon in der Kälte. Liefert beim Kochen mit Alkohol das isomere Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $205^\circ$ .

Diacetylderivat vom Schmelzpunkt  $205^\circ$   $C_{18}H_{13}O_5N = C_{14}H_9O_4N(CO \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 4-Amino-alizarin auf dem Wasserbade bei Gegenwart von geschmolzenem Natriumacetat (SCHULTZ, ERBER, B. 35, 907; J. pr. [2] 74, 278). Durch Kochen des isomeren Diacetylderivats vom Schmelzpunkt  $245^\circ$  (s. o.) mit Alkohol (SCH., E.). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $205^\circ$ . Krystallisiert unverändert aus Alkohol. In den üblichen Lösungsmitteln leichter löslich als die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt  $245^\circ$ . Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt  $245^\circ$ .

Monobenzoylderivat  $C_{21}H_{13}O_5N = C_{14}H_7O_4N(CO \cdot C_6H_5)$ . B. Man gibt zu einer kochenden Lösung von 4-Amino-alizarin in Nitrobenzol langsam etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, erwärmt auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Chlorwasserstoffentwicklung und fügt nach dem Erkalten Alkohol und Äther zur Lösung (SCHULTZ, EBBE, B. 35, 907; J. pr. [2] 74, 279). — Rotbraune Nadeln. Schmilzt oberhalb  $310^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol und Äther, sonst sehr wenig löslich. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Kochende Sodalösung und kochende Salzsäure sind ohne Einwirkung. Kochende Natronlauge verseift.

Dibenzoylderivat  $C_{28}H_{17}O_6N = C_{14}H_7O_4N(CO \cdot C_6H_5)_2$ . B. Wird bei der Darstellung des Monobenzoylderivats (s. o.) aus den alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen erhalten (SCH., E., B. 35, 908; J. pr. [2] 74, 280). — Hellbraune Nadeln. F:  $255^\circ$ . Löslich in Chloroform, Toluol und Nitrobenzol. Verhält sich analog dem Monobenzoylderivat.

4-Amino-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-Amino-alizarin-2-methyläther  $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Nitro-alizarin-2-methyläther (Bd. VIII, S. 448) durch Reduktion (Höchstes Farbw., D. R. P. 150322; C. 1904 I, 1043). — Rotbraunes Pulver. Sehr wenig löslich in verd. Alkalien mit bläulich-rotter Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelbrot mit schwacher brauner Fluoreszenz und wird auf Zusatz von Borsäure bläurot mit starker gelber Fluoreszenz. — Beim Erhitzen der schwefelsauren Lösung entsteht 4-Amino-alizarin.

4-Methylamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Methylamino-alizarin  $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon mit Methyljodid und Methylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* 3, 241). — Färbt Tonerdebeizen bläulich-rot bordeaux an.

4-Dimethylamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Dimethylamino-alizarin  $C_{17}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man erhitzt 20 kg 4-Nitro-alizarin (Bd. VIII, S. 447) mit 200 kg 20%iger wässriger Dimethylaminlösung 8–10 Stdn. auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1375). — Violettbraune Krystalle (aus Anilin). Löslich in Pyridin mit fuchsinroter Farbe. Die Lösung in Natronlauge ist bläurot, die in konz. Schwefelsäure bräunlich orange, auf Zusatz von Borsäure bläurot, die in konz. Salzsäure gelb.

4-Äthylamino-1.2-dioxy-anthrachinon, 4-Äthylamino-alizarin  $C_{16}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1.2-dioxy-anthrachinon mit Äthylbromid oder -jodid und Alkohol im Autoklaven auf  $150^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* 3, 241). — Löst sich im Alkali mit blauer, in Mineralsäuren mit gelber Farbe. Färbt Tonerdebeizen bläulich-rot bordeaux an.

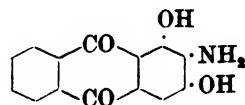
4-Anilino-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-Anilino-alizarin-2-methyläther  $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Brom-alizarin-2-methyläther (Bd. VIII, S. 446) und Anilin (Höchstes Farbw., D. R. P. 158257; C. 1905 I, 785). — Die Lösung in Alkohol ist violettstichig rot und wird auf Zusatz von Natronlauge rotviolett. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blauviolett und wird beim Erwärmen mit Borsäure fuchsinrot.

4-p-Toluidino-1-oxy-2-methoxy-anthrachinon, 4-p-Toluidino-alizarin-2-methyläther  $C_{22}H_{17}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Brom-alizarin-2-methyläther (Bd. VIII, S. 446) durch Erhitzen mit p-Toluidin (H. F., D. R. P. 158257; C. 1905 I, 785). — Violette Nadeln. Die Lösung in Alkohol ist rotviolett und wird durch Zusatz von Natronlauge blauer. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau und wird beim Erwärmen mit Borsäure violettrot.

2. Aminoderivate des 1.3-Dioxy-anthrachinons  $C_{14}H_8O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 448). Vgl. auch No. 7, S. 292.

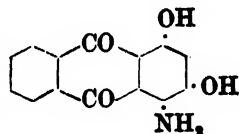
2-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon, 2-Amino-purpuroxanthin, Anthragallolamid  $C_{14}H_8O_4N$ , s. nebenstehende Formel.

B. Bei 20–30 Minuten langem Kochen von Anthragallol (Bd. VIII, S. 506) mit viel überschüssigem Ammoniak (v. GEORGIEVICS, M. 6, 755). Man läßt fein gepulvertes, bei  $150^\circ$  getrocknetes Anthragallol mehrere Tage über konz. Ammoniak stehen und erhitzt das entstandene schwarzgrüne Ammoniumsalz im Trockenschrank auf  $130^\circ$ , bis kein Ammoniak mehr entweicht (Böck, M. 26, 575). — Schwarze, grünglänzende Nadeln oder rothbraunes Krystallpulver. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol (v. G.); ziemlich leicht löslich in heißem Pyridin, Nitrobenzol und Anilin (Bö.). Löslich in Alkalien mit blauer Farbe (v. G.; Bö.). Schwer löslich in verd. Mineralsäuren mit gelbbrauner Farbe (Bö.). — Wird durch konz. Salzsäure bei  $300^\circ$  zu Anthragallol verseift (Bö.). Gibt mit Amylnitrit in chlorwasserstoffhaltigem Alkohol ein Diazoanhydrid  $C_{14}H_6O_4N_2$  (Syst. No. 2200) (Bö.). Nitrierung: BAMBERGER, Bö., M. 22, 732. —  $BaC_{14}H_6O_4N$ . Tief dunkelblauer, fast schwarzer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (Bö.). — Hydrochlorid. Nadeln (Bö.).

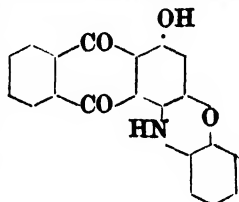


**2-Benzalamino-1.3-dioxy-anthrachinon, 2-Benzalamino-purpuroxanthin**  $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus 2-Amino-purpuroxanthin und Benzaldehyd (Böck, *M.* 26, 590). — Braune Prismen (aus Benzaldehyd). *F.*: 257—258°. Löslich in Säuren mit roter Farbe, die beim Erwärmen infolge Spaltung durch Rotviolett in Blau übergeht. Auch Alkalien, heißes Pyridin und kochendes Essigsäureanhydrid wirken spaltend.

**4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon, 4-Amino-purpuroxanthin, Purpurinamid**  $C_{14}H_9O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Purpurin (Bd. VIII, S. 509) mit wäsr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 150° (LIEBERMANN, *A.* 183, 211; vgl. STENHOUSE, *A.* 180, 337). Durch Erhitzen von Purpurin-carbonsäure-(3) (Pseudopurpurin, Bd. X, S. 1044) mit wäsr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 200° (L.). — Braune, metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). Fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Äther und in kaltem Wasser, viel leichter in heißem Wasser und sehr leicht in Alkohol (St.). Schwer löslich in kalten verdünnten Säuren; löst sich unersetzt in kalter konzentrierter Schwefelsäure und wird daraus durch Wasser gefällt (St.). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die siedende alkoholische Lösung von 4-Amino-purpuroxanthin entsteht Purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 448) (L., O. FISCHER, *B.* 8, 974; L.). Beim Erhitzen mit 3-Brom-1.2.4-trioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 512) in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferbronze und Naphthalin auf 215° entsteht [2.4-Dioxy-anthrachinonyl-(1)]-[1.3.4-trioxy-anthrachinonyl-(2)]-amin (S. 295) (BAYER & Co., D. R. P. 208162; *C.* 1909 I, 1288).

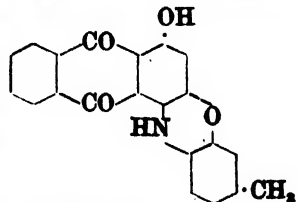


**4-Anilino-1.3-dioxy-anthrachinon, 4-Anilino-purpuroxanthin**  $C_{20}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Man stellt aus 1.3-Diacetoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 449) durch Nitrierung und Verseifung 4-Nitro-1.3-dioxy-anthrachinon dar und erhitzt dieses mit Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 141575; *C.* 1903 I, 1382). Man erhitzt 50 Tle. Purpurin mit 300 Tln. Anilin und 2 Tln. Borsäure zum Sieden, bis die Schmelze violett geworden ist (B. & Co., D. R. P. 145239; *C.* 1903 II, 1100). — Bronzeglänzende Prismen (aus wasserhaltigem Pyridin oder verd. Alkohol). Löst sich in Pyridin violett, in Eisessig rotviolett, in konz. Schwefelsäure bräunlich gelb, in Natronlauge grünstichig blau (B. & Co., D. R. P. 141575). — Beim Erhitzen mit Nitrobenzol und Eisenchlorür entsteht das Oxasinderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300) (B. & Co., D. R. P. 141575).



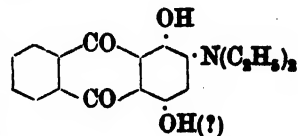
**4-p-Toluidino-1.3-dioxy-anthrachinon, 4-p-Toluidino-purpuroxanthin**  $C_{21}H_{15}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Man stellt aus 1.3-Diacetoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 449) durch Nitrierung und Verseifung 4-Nitro-1.3-dioxy-anthrachinon dar und erhitzt dieses mit p-Toluidin (B. & Co., D. R. P. 141575; *C.* 1903 I, 1382). — Löst sich in Pyridin blau, in Eisessig violett, in konz. Schwefelsäure bräunlich gelb, in Natronlauge grünstichig blau. — Beim Erhitzen mit wäsr. Chromsäurelösung in Eisessig entsteht ein Oxasinderivat (Syst. No. 4300).

**2-Brom-4-p-toluidino-1.3-dioxy-anthrachinon, 2-Brom-4-p-toluidino-purpuroxanthin**  $C_{21}H_{14}O_4NBr = C_6H_4(CO)_2C_6Br(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 2.4-Dibrom-purpuroxanthin (Bd. VIII, S. 449) und p-Toluidin in alkoh. Lösung (B. & Co., D. R. P. 153517; *C.* 1904 II, 752). — Löst sich in Eisessig und Pyridin violett, in konz. Schwefelsäure gelb, in Natronlauge blau. — Beim Erhitzen mit hochsiedendem Petroleum auf 200° oder mit Natriumacetat auf 190° entsteht das Oxasinderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4300).



**3. Aminoderivate des 1.4-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_2(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 450). Vgl. auch No. 7, S. 292.

**2-Diäthylamino-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-Diäthylamino-ohinizarin (?)**  $C_{18}H_{21}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus dem Natriumsalz der 3-Diäthylamino-1-oxo-anthrachinon-sulfonsäure-(4?) (Syst. No. 1928) beim Verschmelzen mit der 5-fachen Menge Atzkali bei 200° (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 211). — Schwarzviolette Nadeln (aus siedendem Toluol) oder rote, 1 Mol.  $H_2O$  enthaltende Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien mit orangefarbener Farbe. Färbt metallische Beizen nicht an.

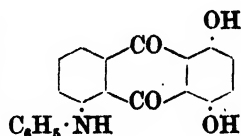


**2-Anilino-1.4-dioxy-anthrachinon, 2-Anilino-ohinizarin**  $C_{20}H_{13}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei ca. 1½—2-stdg. Erhitzen von 10 Tln. Purpurin

(Bd. VIII, S. 509) mit 50 Tln. Anilin und 50 Tln. salzsaurem Anilin auf 150° (Bayer & Co., D. R. P. 86150; *Fröl.* 4, 308). Aus 2-Brom-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 90–110° (B. & Co., D. R. P. 114199; C. 1900 II, 884). — Nadeln (aus Anilin). F: 255–256° (B. & Co., D. R. P. 86150). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Anilin mit bläulichroter Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist violett-rot, wird bei längerem Stehen unter Bildung einer Sulfonsäure fuchsinrot, auf Zusatz von Borsäure blaugrün (B. & Co., D. R. P. 86150). Sulfurierung: B. & Co., D. R. P. 84509; *Fröl.* 4, 325.

**2-p-Toluidino-1,4-dioxy-anthrachinon, 2-p-Toluidino-chinizarin**  $C_{21}H_{19}O_4N = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim 1–1½-stdg. Erhitzen von Purpurin mit salzsaurem p-Toluidin und p-Toluidin auf 150° (B. & Co., D. R. P. 86150; *Fröl.* 4, 308). — F: 220°. Die Lösung in Anilin ist bläulichrot, die in konz. Schwefelsäure ist rotviolett und wird durch Zusatz von Borsäure blaugrün.

**5-Anilino-1,4-dioxy-anthrachinon, 5-Anilino-chinizarin**  $C_{20}H_{17}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) mit Anilin (B. & Co., D. R. P. 116867; C. 1901 I, 153). — Die Lösung in Anilin ist blauviolett, in Pyridin violettrot, in konz. Schwefelsäure in der Kälte blautichig rot, in der Wärme violett.

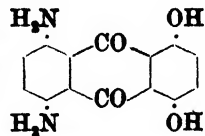


**5-p-Toluidino-1,4-dioxy-anthrachinon, 5-p-Toluidino-chinizarin**  $C_{21}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2$ . B. Aus 1 Tl. 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) und 10 Tln. p-Toluidin auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 116867; C. 1901 I, 153). — Nadeln (aus Alkohol). Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln in der Wärme mit roter Farbe. Die Lösung in Anilin ist blauviolett, in Pyridin rotviolett. Löst sich in alkoh. Natronlauge mit blauer Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure in der Kälte blautichig rot, in der Wärme rotviolett bis blau.

**5-[asymm.-m-Xylidino]-1,4-dioxy-anthrachinon, 5-[asymm.-m-Xylidino]-chinizarin**  $C_{21}H_{19}O_4N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2$ . B. Durch Erwärmen von 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) mit asymm. m-Xylidin (B. & Co., D. R. P. 116867; C. 1901 I, 153). — Die Lösung in Anilin ist violett, in Pyridin rotviolett, in konz. Schwefelsäure in der Kälte blautichig rot, in der Wärme violett bis blauviolett.

**5-α-Naphthylamino-1,4-dioxy-anthrachinon, 5-α-Naphthylamino-chinizarin**  $C_{24}H_{19}O_4N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2$ . B. Aus 5-Nitro-chinizarin (Bd. VIII, S. 453) und α-Naphthylamin (B. & Co., D. R. P. 116867; C. 1901 I, 153). — Die Lösung in Anilin ist rotviolett, in Pyridin violettstichig rot, in konz. Schwefelsäure in der Kälte blautichig-rot, in der Wärme blau.

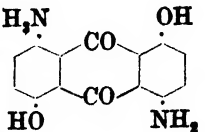
**5,8-Diamino-1,4-dioxy-anthrachinon, 5,8-Diamino-chinizarin**  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt Leuko-1,4,5,8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543) mit 3 Tln. 25%igem alkoholischem Ammoniak unter Druck auf 100° und oxydiert die so erhaltene Leukoverbindung des 5,8-Diamino-chinizarins (S. 284) durch Lösen in Natronlauge oder durch Erhitzen in konzentriert-schwefelsaurer Lösung auf 200° (Höchstler Farbw., D. R. P. 205149; C. 1909 I, 477). — In indifferenten Lösungsmitteln nur schwer löslich mit blauer Farbe; löst sich in konz. Schwefelsäure und konz. Salzsäure mit rötlicher, in verd. Alkalien mit blauer Farbe.



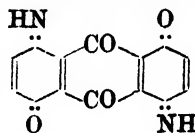
**5,8-Di-p-toluidino-1,4-dioxy-anthrachinon, 5,8-Di-p-toluidino-chinizarin**  $C_{28}H_{22}O_4N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_4(CO)_2C_6H_4(OH)_2$ . B. Durch Kondensation der Leukoverbindung des 5,8-Diamino-chinizarins (S. 284) mit p-Toluidin in Pyridinlösung (H. F., D. R. P. 205149; C. 1909 I, 477).

**4. Aminoderivate des 1,5-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 453). Vgl. auch No. 7, S. 292.

**4,8-Diamino-1,5-dioxy-anthrachinon, 4,8-Diamino-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben x,x-Diamino-x,x-dioxy-anthrachinon (S. 292) und anderen Produkten, wenn man eine Lösung von 5 g Schwefel in 100 g rauchender Schwefelsäure (mit 40% SO<sub>2</sub>) zu 20 g gepulvertem 1,5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793), welches in 300 g Schwefelsäuremonohydrat suspendiert ist, fügt, das Produkt ½–1 Stde. bei 40–45° hält, die Lösung in 400 g Schwefelsäure von 60° B $\epsilon$  gießt und das Gemisch so lange mit kaltem Wasser versetzt, bis die Temperatur auf 100–110° gestiegen ist (R. E. Schmidt, Gattermann, B. 29, 2936). Neben 4,8-Diamino-anthrachinon (S. 297)



durch Oxydation von 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) mit Braunstein und Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 106034; C. 1900 I, 739). Entsteht neben x.x-Diamino-x.x-dioxy-anthrachinon (S. 292) beim Erhitzen von 10 g 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) mit einem Gemisch aus 850 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser (R. E. SCH., G., B. 29, 2936; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 81694; *Frdl.* 4, 302). Man verreibt 2 g 4.8-Dinitro-anthrurufin (Bd. VIII, S. 456) mit 50 ccm Eisessig, gibt eine Lösung von 10 g Zinnchlorür in 10 ccm konz. Salzsäure und 5 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade (R. E. SCH., G.). — Messingglänzende Nadeln (aus Nitrobenzol). Sehr wenig löslich in Aceton, löslich in siedendem Nitrobenzol mit violettblauer Farbe; fast unlöslich in verd. Alkalien, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird durch wenig Borsäure blau (R. E. SCH., G.). — Trägt man in eine Lösung von 4.8-Diamino-anthrurufin in konz. Schwefelsäure Braunstein ein, bis die Lösung blau geworden ist, und behandelt das hierbei entstandene — nicht näher beschriebene — Chinonimid nebenstehender Formel mit konz. Schwefelsäure und krystallisierter Borsäure, so erhält man nach zweckentsprechender Aufarbeitung des Reaktionsproduktes das 4.8-Diamino-anthrachryson (S. 297) (B. & Co., D. R. P. 119756; C. 1901 I, 1027). Methylierung des 4.8-Diamino-anthrurufins: Höchster Farb., D. R. P. 125576; C. 1901 II, 1187. Einw. von Formaldehyd und Natriumdisulfid in salzsäurehaltiger Lösung: B. & Co., D. R. P. 112115; C. 1900 II, 652.



**4.8-Diamino-1.5-dimethoxy-anthrachinon, 4.8-Diamino-anthrurufin-dimethyläther**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus Anthrurufin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 454) durch Nitrieren und Reduzieren des Reaktionsproduktes (Höchster Farb., D. R. P. 148792; C. 1904 I, 557). — Gibt mit Zinnchlorür und Salzsäure Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543) (H. F., D. R. P. 148792). Beim Erhitzen von 4.8-Diamino-anthrurufin-dimethyläther mit dem Natriumsalz der 4-Aminotoluol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1923) unter Zusatz von Zinnchlorür, Borsäure und Natriumacetat in Eisessig entsteht ein blauer Farbstoff (H. F., D. R. P. 191731; C. 1908 I, 570).

**4.8-Bis-methylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-methylamino-anthrurufin**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 4.8-Dibrom-anthrurufin (Bd. VIII, S. 456) und 20%iger alkoholischer Methylaminlösung in Gegenwart von metallischem Kupfer bei 100° (H. F., D. R. P. 185546; C. 1907 II, 862). — Dunkelblaue Nadeln (aus Pyridin oder Chlorbenzol). Schmilzt oberhalb 300°. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure wird auf Zusatz von Wasser violett unter Abscheidung eines violetten Niederschlags.

**4.8-Bis-dimethylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-dimethylamino-anthrurufin**  $C_{18}H_{18}O_4N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Aus 4.8-Dinitro-anthrurufin (Bd. VIII, S. 456) und 30%iger wäßriger Dimethylaminlösung im Autoklaven bei 150° (BAYER & Co., D. R. P. 136777; C. 1902 II, 1372). — Dunkelvioletter Niederschlag. Die Lösung in Pyridin ist intensiv grünblau; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure allmählich blaugrün. Ist in rauchender Salzsäure sehr leicht löslich mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Wasser in blau umschlägt. — Natriumsalz. Blaugrün. In Natronlauge schwer löslich.

**4.8-Bis-äthylamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-äthylamino-anthrurufin**  $C_{18}H_{18}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4.8-Dibrom-anthrurufin (Bd. VIII, S. 456) und 20%iger alkoholischer Äthylaminlösung in Gegenwart von Kupfer bei 100° (Höchster Farb., D. R. P. 185546; C. 1907 II, 862). — Bronzeglänzende Nadeln (aus Pyridin oder Chlorbenzol). F: 292°. Die Lösung in konz. Schwefelsäure oder Salzsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Wasser erst grün, dann unter Abscheidung eines violetten zuletzt blau werdenden Niederschlages schwach bläulich.

**4.8-Di-p-toluidino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Di-p-toluidino-anthrurufin**  $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4.8-Dinitro-anthrurufin (Bd. VIII, S. 456) mit p-Toluidin auf 150–160° (BAYER & Co., D. R. P. 89090; *Frdl.* 4, 314). — Violettblaue Krystalle mit Kupferglanz (aus Eisessig). F: 200–205°; löslich in indifferenten Lösungsmitteln mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure grün, nach Zusatz von Borsäure blau (B. & Co., D. R. P. 89090). Einw. von Dimethylamin: B. & Co., D. R. P. 136778; C. 1902 II, 1375.

**4.8-Bis-chloracetamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-chloracetamino-anthrurufin**  $C_{19}H_{17}O_4N_2Cl_2 = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH)(CO)_2C_6H_3(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 4.8-Diamino-anthrurufin (S. 289) und Chloracetylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Cantharidengrüne Prismen. Die Lösung in Pyridin ist violettrot, die Lösung in konz. Schwefelsäure bräunlich orange. — Beim Erhitzen mit der Natriumverbindung des 1-Sulphydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) entsteht das 4.8-Bis-[S-anthrachinonyl-(1)]-thioglykolyamino-anthrurufin (S. 291).

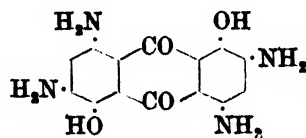


**4.8-Bis-benzamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-benzamino-anthrarufin**  $C_{28}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH)(CO) \cdot C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von 4.8-Diamino-anthrarufin mit Benzoylchlorid in Nitrobenzol (BAYER & Co., D. R. P. 225232; C. 1910 II, 932). — Metallglänzende Blättchen. Schwer löslich in organischen Solvenzien; löslich in Pyridin mit violetter Farbe. Löst sich in konz. Schwefelsäure schmutziggelblich; die Farbe geht bald in Blaugrün über. Findet als blauer Küpenfarbstoff (Algolblau 3 R; Schullis, Tab. No. 821) Verwendung.

**4.8-Bis-[[anthrachinonyl-(1)-mercapto]-acetamino]-1.5-dioxy-anthrachinon, 4.8-Bis-[[S-[[anthrachinonyl-(1)]-thioglykolyamino]-anthrarufin**  $C_{48}H_{26}O_{10}N_2S_2 = C_6H_4(CO) \cdot C_6H_4 \cdot S \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH)(CO) \cdot C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot S \cdot C_6H_4(CO) \cdot C_6H_4$ . B. Beim Erhitzen der Natriumverbindung des 1-Sulphydryl-anthrachinons (Bd. VIII, S. 341) mit 4.8-Bis-chloracetamino-anthrarufin (S. 290) in Alkohol (BAYER & Co., D. R. P. 213960; C. 1909 II, 1286). — Löst sich violett in organischen Solvenzien, braun in konz. Schwefelsäure.

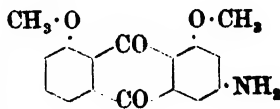
**2.6-Dibrom-4.8-diamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.6-Dibrom-4.8-diamino-anthrarufin**  $C_{14}H_8O_2N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6HBr(OH)(CO) \cdot C_6HBr(OH) \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion des 2.6-Dibrom-4.8-dinitro-anthrarufins (Bd. VIII, S. 456) mit Natriumsulfid oder Zinnchlorür, beides in Gegenwart von Natronlauge, oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 102532; C. 1899 I, 1232). — Löslich mit blauer Farbe in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und in verd. Natronlauge. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, auf Zusatz von Borsäure wird sie blau. Färbt ungebeizte Wolle in saurem Bade blau, chromebeizte Wolle grünblau an. — Natriumsalz. Blaue Krystalle.

**2.4.6.8-Tetraamino-1.5-dioxy-anthrachinon, 2.4.6.8-Tetraamino-anthrarufin**  $C_{14}H_{10}O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.4.6.8-Tetranitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 457) durch Reduktion (Höchstes Farbw., D. R. P. 183332; C. 1907 II, 765). — Dunkelviolett krystallinisches Pulver. Schmilzt noch nicht bei 300°. In Soda und Alkalien unlöslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, wird beim Erhitzen rot und durch Zusatz von Borsäure blau.

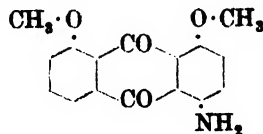


5. *Aminoderivate des 1.8-Dioxy-anthrachinons*  $C_{14}H_8O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO) \cdot C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 458). Vgl. auch No. 7, S. 292.

**3-Amino-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 3-Amino-chryssazin-dimethyläther**  $C_{16}H_{12}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,5 g Rhein-dimethyläther-amid (Bd. X, S. 1035) und einer Lösung von 1 cem Brom und 3 g Ätzkali in 40 cem Wasser (ROBINSON, SIMONSEN, Soc. 95, 1095). — Rubinrote, grün metallisch glänzende Prismen. Sintert bei 240° und schmilzt bei 243°.



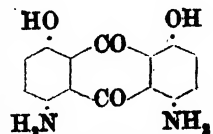
**4-Amino-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 4-Amino-chryssazin-dimethyläther**  $C_{16}H_{12}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. Beim Erhitzen mit 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht [Anthrachinonyl-(2)]-[4.5-dimethoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216).



[Anthrachinonyl-(2)]-[4.5-dimethoxy-anthrachinonyl-(1)]-amin  $C_{20}H_{14}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-chryssazin-dimethyläther (s. o.) mit 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 216668; Frl. 9, 763; C. 1910 I, 216). — Violettrote Paste. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau.



**4.5-Diamino-1.8-dioxy-anthrachinon, 4.5-Diamino-chryssazin**  $C_{16}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des 4.5-Dinitro-chryssazins (Bd. VIII, S. 460) mit Schwefelnatrium oder mit Zinnchlorür und Salzsäure in Eisessig (BAYER & Co., D. R. P. 100138; C. 1899 I, 655). — Violette Flocken. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, nach Zusatz von Borsäure gelbbrot; die Lösung in Alkalien ist grünblau (B. & Co.). Methylierung: Höchster Farbw., D. R. P. 125576; C. 1901 II, 1187.

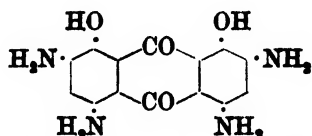




**4.5-Diamino-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 4.5-Diamino-chryssazin-dimethyl-äther**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$ . B. Aus Chryssazindimethyl-äther (Bd. VIII, S. 459) durch Nitrieren und Reduzieren des Reaktionsproduktes (Höchstes Farbwerke, D. R. P. 148792; C. 1904 I, 557). — Beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin entsteht 4.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-chryssazin-dimethyläther (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216).

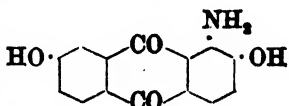
**4.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-1.8-dimethoxy-anthrachinon, 4.5-Bis-[anthrachinonyl-(2)-amino]-chryssazin-dimethyläther**  $C_{22}H_{14}O_6N_4 = C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)(CO)_2C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3$ . B. Beim Erhitzen von 4.5-Diamino-1.8-dimethoxy-anthrachinon (s. o.) mit 2 Mol.-Gew. 2-Chlor-anthrachinon in Gegenwart von Kupferchlorür, entwässertem Natriumacetat und Naphthalin (BAYER & Co., D. R. P. 216668; C. 1910 I, 216). — Violettblaue Paste. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blaugrün.

**2.4.5.7-Tetraamino-1.8-dioxy-anthrachinon, 2.4.5.7-Tetraamino-chryssazin, Hydrochryssamid**  $C_{14}H_{10}O_4N_4$ , siehe nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2.4.5.7-Tetranitro-chryssazin (Bd. VIII, S. 461) mit Kaliumsulfid und Kalilauge oder mit Zinnchlorür (SCHUNK, A. 65, 242). Die Reduktion läßt sich auch mit Zink und verd. Mineralsäuren oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam ausführen (STENHOUSE, MÜLLER, A. 142, 91). — Darst. Man löst 30 g des Kaliumsalzes des 2.4.5.7-Tetranitro-chryssazins in 1 l einer wäßr. Lösung (D: 1,05—1,06) von Natriumhydrogensulfid und kocht, bis die Lösung blau geworden ist. Das nach dem Erkalten auskristallisierte Tetraaminochryssazin wäscht man nacheinander mit Wasser und Essigsäure, trocknet und entfernt Schwefel durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff (LIEBERMANN, A. 183, 182). — Blauschwarze, kupferrot glänzende Nadeln. Unlöslich in kochendem Wasser, wenig löslich in siedendem Alkohol; löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit blauer Farbe (SCH.). Löst sich in konz. Schwefelsäure mit braungelber Farbe; die Lösung scheidet mit wenig Wasser das Sulfat aus; salpetrige Säure wandelt das Sulfat in eine Diazoverbindung um, die sich schwer in absol. Alkohol löst und beim Kochen mit Alkohol in Stickstoff und Chryssazin (Bd. VIII, S. 458) zerfällt (L.).



6. **Aminoderivat des 2.7-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 466). Vgl. auch unten No. 7.

**1-Amino-2.7-dioxy-anthrachinon, 1-Amino-isoanthraflavinsäure, Anthrapurpurinamid**  $C_{14}H_{10}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 516) mit wäßrigem Ammoniak auf 160—180° (W. H. PERKIN, Soc. 33, 216; J. 1878, 669). — Schwarzgrüne Krusten (aus Alkohol). Fast unlöslich in Wasser; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Ist gegen siedende Kalilauge beständig. Gibt mit Baryt ein in Wasser mit Purpurfarbe lösliches Salz. Wird von nitrosen Gasen in siedendem Alkohol in Isoanthraflavinsäure (Bd. VIII, S. 466) übergeführt.

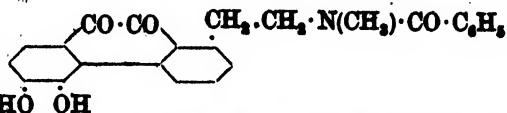


7. **Aminoderivat eines x.x-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_{10}O_4 = C_{14}H_8O_2(OH)_2$ .

**x.x-Diamino-x.x-dioxy-anthrachinon**  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = (H_2N)_2C_{14}H_8O_2(OH)_2$ . B. Neben 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon beim Erhitzen von 10 g 1.5-Bis-hydroxylamino-anthrachinon (Syst. No. 1938) mit einem Gemisch von 850 g konz. Schwefelsäure und 150 g Wasser (SCHMIDT, GATTERMANN, B. 29, 2936). Neben 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon und anderen Verbindungen beim Erwärmen von 1.5-Dinitro-anthrachinon (Bd. VII, S. 793) mit einer Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure (SCH., G.). — Metallglänzende, dunkle Krystalle (aus wäßr. Aceton). Sehr leicht löslich in Aceton mit roter Farbe; leicht löslich in verd. Alkalien. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung färbt sich nach kurzem Erwärmen mit Borsäure violett.

2. **Aminoderivate des 5.6-Dioxy-1-äthyl-phenanthrenchinons**  $C_{18}H_{12}O_4 = (HO)_2C_{14}H_8(O)_2 \cdot C_2H_5$ .

**1-[Benzoylmethylamino]-5.6-dioxy-1-äthyl-phenanthrenchinon, 5.6-Dioxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon, „N-Benzoyl-apomorphinchinon“**  $C_{24}H_{18}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus „Tribenzoylapomorphinchinon“ (S. 293) mit alkoh. Natriumäthylatlösung



bei 40° (PSCHORR, SPANGENBERG, B. 40, 1997). — Rotbraune Prismen (aus Alkohol). Färbt sich dunkel bei ca. 212°; F: 218° (korr.). — Liefert ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 2185).

1<sup>3</sup> - [Benzoylmethylamino] - 5.6 - dibenzoyloxy - 1 - äthyl - phenanthrenchinon, 5.6 - Dibenzoyloxy - 1 - [β - (benzoylmethylamino) - äthyl] - phenanthrenchinon, „Tribenzoylapomorphinchinon“  $C_{28}H_{27}O_7N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2 C_{14}H_9(O)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2)_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Oxydation von „Tribenzoylapomorphin“ (Bd. XIII, S. 818) mit Chromsäure in Essigsäure bei 90° (P., S., B. 40, 1989, 1996). — Gelbrote Stäbchen (aus Essigester). F: 178—179° (korr.). Löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig. Die Lösung in Alkohol wird durch wenig alkoh. Natriumäthylatlösung karmoisinrot, durch Erwärmen oder längeres Stehen damit tiefblau unter Bildung von „N-Benzoyl-apomorphinchinon“ (s. o.). Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig erhält man ein Monophenylhydrazon (Syst. No. 2185), mit o-Phenylendiamin in Eisessig ein Azin (Syst. No. 3773a).

### g) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O$ .

4.4''-Bis-dimethylamino-3.2'.2''-trioxy-fuchson<sup>1)</sup>, Anhydro-[4.4'-bis-dimethylamino-2.2'.3'.4''-tetraoxy-triphenylcarbinol]  $C_{22}H_{24}O_3N_2 =$   
 $OC \begin{smallmatrix} CH:CH \\ C(OH):CH \end{smallmatrix} C: C[C_6H_4(OH) \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Vgl. hierzu den Artikel Protorot, Bd. XIII, S. 845.

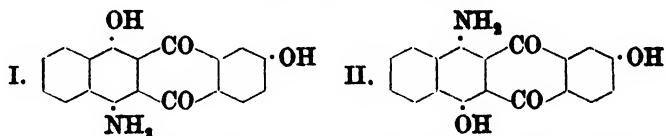
### h) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-28}O_4$ .

#### Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{18}H_{10}O_4$ .

1. *Aminoderivate des 2.9- oder 2.10-Dioxy-naphthacenchinons*  $C_{18}H_{10}O_4$  (Bd. VIII, S. 481).

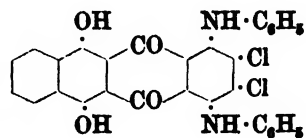
10-Amino-2.9-dioxy- oder 9-Amino-2.10-dioxy-naphthacenchinon<sup>2)</sup>

$C_{18}H_{11}O_4N$ , Formel I oder II. B. Aus 4 oder 5-Oxy-2-[4-amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 1920) beim Erhitzen in Eisessig oder in Nitrobenzol (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, Soc. 91, 423). — Löslich in Schwefelsäure mit blauroter, in alkoh. Kali mit rötlichblauer Farbe (B., F., TH., W.). Absorptionsspektrum der Lösungen in Alkohol, alkoh. Natriumäthylat und konz. Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure: BALY, TUCK, Soc. 91, 430.



2. *Aminoderivate des 9.10-Dioxy-naphthacenchinons*<sup>3)</sup>  $C_{18}H_{10}O_4$  (Bd. VIII, S. 482).

2.3-Dichlor-1.4-dianilino-9.10-dioxy-naphthacenchinon<sup>3)</sup>  $C_{26}H_{18}O_4N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.2.3.4-Tetrachlor-9.10-dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 483) bei 12-stdg. Kochen mit Anilin in Gegenwart von etwas Borsäure (HARBOR, NORRIS, WEIZMANN, Soc. 95, 288). — Dunkelgrüne kristallinische Masse. Unlöslich in Alkohol, Äther, schwer löslich in Xylol und Nitrobenzol.



x.x-Diamino-9.10-dioxy-naphthacenchinon<sup>3)</sup>  $C_{18}H_{12}O_4N_2 = C_{18}H_8(O)_2(OH)_2(NH_2)_2$ . B. Durch Einw. von Zinnchlorür + Alkali auf x.x-Dinitro-9.10-dioxy-naphthacenchinon (Bd. VIII, S. 483) (DRECHLER, WEIZMANN, B. 86, 2329). — Dunkelgrüne Krystalle (aus Nitrobenzol). Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Nitrobenzol, sonst schwer löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot, in Kali dunkelblau.

3. *Aminoderivat eines 9.x-Dioxy-naphthacenchinons*<sup>3)</sup>  $C_{18}H_{10}O_4 = C_{18}H_8O_4(OH)_2$ .

x-Amino-9.x-dioxy-naphthacenchinon<sup>3)</sup>  $C_{18}H_{11}O_4N = C_{18}H_7(O)_2(OH)_2 \cdot NH_2$ . B. Man erwärmt 5 g 9-Oxy-naphthacenchinon mit 40 ccm Salpetersäure (D: 1,47) eine Stunde

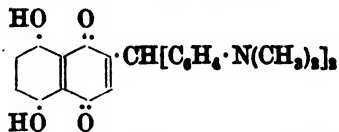
<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Fuchson“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 590.

<sup>2)</sup> Besifferung der vom Namen „Naphthacenchinon“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 826.

auf dem Wasserbade, bringt die Masse in Wasser, wäscht die hierbei sich ausscheidende Dinitroverbindung aus, krystallisiert sie nach dem Trocknen aus Nitrobenzol um und behandelt sie mit alkal. Zinnchlorürlösung (DEICHELER, WEIZMANN, B. 36, 2327, 2328; vgl. BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, W., Soc. 91, 413). — Violettschwarze Nadeln. — Liefert mit Natriumnitrit in konz. Schwefelsäure 9.x.x-Trioxynaphthacenchinon (Bd. VIII, S. 531) (D., W.).

#### i) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-30}O_4$ .

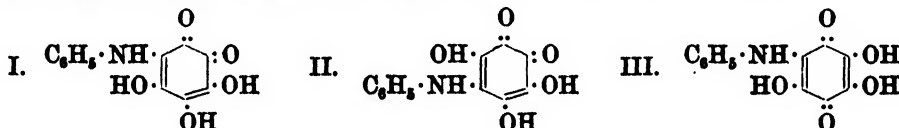
5.8-Dioxy-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthochinon-(1.4), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[5.8-dioxy-naphthochinon-(1.4)-yl-(2)]-methan  $C_{27}H_{26}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 6-stdg. Erwärmen von Naphthazarin (Bd. VIII, S. 412)<sup>1)</sup> mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol (MÖHLAU, KLOPPER, B. 32, 2152). — Violette Kryställchen (aus Alkohol). F: 183°. Schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol, Äther und Eisessig. Leicht löslich in verdünnten Säuren mit rubinroter, schwer in Alkalien mit blauer Farbe.



### 4. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 5 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-8}O_5$ .

Anilino-trioxy-o- bzw. p-quinon  $C_{11}H_7O_5N$ , Formel I bzw. II bzw. III. Vgl. den Artikel Tetraoxychinon-monoanil, Bd. XII, S. 230.



#### b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-10}O_5$ .

2-Anilino-cyclohexen-(1)-ol-(1)-tetron-(3.4.5.6)  $C_{15}H_{11}O_5N$  =

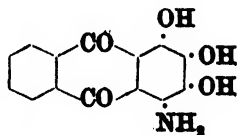
$C_6H_5 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} CO$  bzw.  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup CO \diagdown \\ \diagdown CO \diagup \end{smallmatrix} C \cdot OH$ . Vgl. den Artikel Rhodizonsäure-monoanil, Bd. XII, S. 230.

#### c) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_5$ .

##### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_9O_5$ .

1. *Aminoderivat des 1.2.3-Trioxanthrachinons*  $C_{14}H_9O_5$  =  $C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 505).

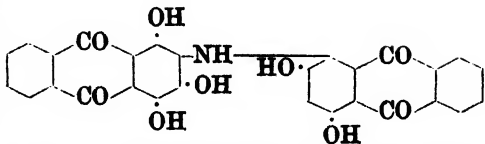
4-Amino-1.2.3-trioxy-anthrachinon, 4-Amino-anthragallol  $C_{14}H_9O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-anthragallol (Bd. VIII, S. 509) durch Behandeln mit Schwefelammonium (BAMBERGER, BÖCK, M. 16, 293). — Braune Nadeln (aus Essigester). Löslich in Wasser, Alkohol, Essigester und Benzol rot, in Alkalien tief blutrot. Zeigt drei Absorptionstreifen im Gelbgrün, Grün und Hellblau. Färbt auf Aluminiumbeize rotviolett, auf Eisenbeize grau-violett.



<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] haben DIMROTH, EUCK, A. 446, 123; D., ROOS, A. 456, 177 das Naphthazarin als 5.8-Dioxy-naphthochinon-(1.4) erkannt.

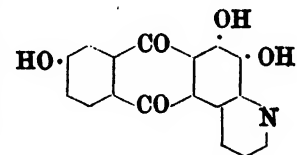
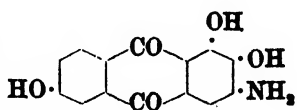
2. *Aminoderivat des 1.2.4-Trioxo-anthrachinons*  $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 509).

[2.4-Dioxy-anthrachinonyl-(1)]-[1.3.4-trioxy-anthrachinonyl-(2)]-amin  $C_{18}H_{10}O_7N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Brom-1.2.4-trioxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 512) mit 4-Amino-1.3-dioxy-anthrachinon (S. 288) in Gegenwart von Natriumacetat, Kupferbronze und Naphthalin auf 215° (BAYER & Co., D. R. P. 208162; C. 1909 I, 1288). — Schwefelsäure löst mit gelber, Natronlauge mit roter Farbe.

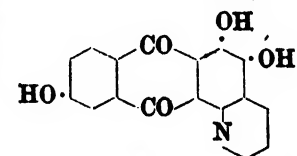
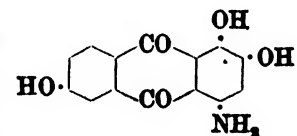


3. *Aminoderivate des 1.2.6-Trioxo-anthrachinons*  $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 513).

3-Amino-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 3-Amino-flavopurpurin  $C_{14}H_8O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt das Calcium- oder Bariumsalz des 3-Nitro-flavopurpurins (Bd. VIII, S. 515) mit alkal. Reduktionsmitteln (Natriumsulfid usw.) (Höchstler Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* 2, 122). — Braunrote Kryställchen; schmilzt oberhalb 300° (H. F.). Liefert mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure gelbe Salze, die bei längerem Waschen mit Wasser hydrolysiert werden (H. F.). — Einw. von Brom: BAYER & Co., D. R. P. 126015; C. 1901 II, 1242). Beim Erhitzen mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3241) (H. F.).



4-Amino-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 4-Amino-flavopurpurin  $C_{14}H_8O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-flavopurpurin (Bd. VIII, S. 516), z. B. durch Kochen mit alkal. Zinnchloridlösung (Höchstler Farbw., D. R. P. 70665; *Frdl.* 3, 253). — Rotbraun. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber, in Alkalien mit roter Farbe. Gibt mit konz. Salzsäure ein bräunlichgelbes, schwer lösliches, durch Wasser leicht hydrolysiertes Salz. — Beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3241).

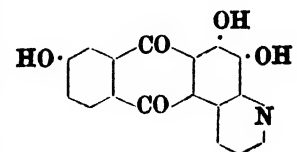
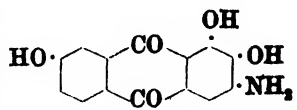


4-Methylamino-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 4-Methylamino-flavopurpurin  $C_{14}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-flavopurpurin mit Methylhalogenid und Methylalkohol unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* 3, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen weinrot an.

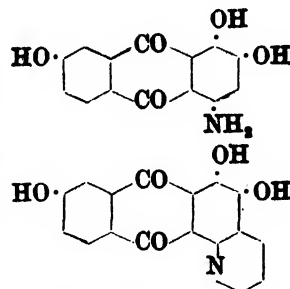
4-Äthylamino-1.2.6-trioxy-anthrachinon, 4-Äthylamino-flavopurpurin  $C_{16}H_{15}O_5N = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-flavopurpurin mit Äthylbromid und Äthylalkohol unter Druck auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* 3, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen blauschichtig bordeauxfarben an.

4. *Aminoderivate des 1.2.7-Trioxo-anthrachinons*  $C_{14}H_8O_5 = C_6H_4(CO)_2C_6H(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 516).

3-Amino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 3-Amino-anthrapurpurin  $C_{14}H_8O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt das Calcium- oder Bariumsalz des 3-Nitro-anthrapurpurins (Bd. VIII, S. 518) mit alkal. Reduktionsmitteln (Natriumsulfid usw.) (Höchstler Farbw., D. R. P. 54624; *Frdl.* 2, 122). — Braunrote Kryställchen; schmilzt oberhalb 300°; liefert mit konz. Salzsäure oder Schwefelsäure gelbe Salze, die bei längerem Waschen mit Wasser hydrolysiert werden (H. F.). — Einw. von Brom: BAYER & Co., D. R. P. 126015; C. 1901 II, 1242). Beim Erhitzen mit Glycerin und Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3241) (H. F.).



**4-Amino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Amino-anthrapurpurin**  $C_{16}H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-anthrapurpurin (Bd. VIII, S. 518) mit alkal. Zinnchlorürlösung (Höchstes Farb., D. R. P. 70665; *Frdl.* 3, 253). — Dunkelbraunrot. Löst sich in konz. Schwefelsäure und in Alkalien mit roter Farbe. Gibt mit konz. Salzsäure ein bräunlichgelbes, schwer lösliches, durch Wasser leicht hydrolysierbares Salz. — Beim Erhitzen mit Glycerin, konz. Schwefelsäure und Nitrobenzol entsteht die Verbindung nebenstehender Formel (Syst. No. 3241).

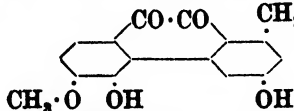


**4-Methylamino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Methylamino-anthrapurpurin**  $C_{16}H_{11}O_3N$  =  $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-anthrapurpurin mit Methylhalogenid und Methylalkohol unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* 3, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen weinrot an.

**4-Äthylamino-1.2.7-trioxy-anthrachinon, 4-Äthylamino-anthrapurpurin**  $C_{18}H_{13}O_3N$  =  $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-anthrapurpurin mit Äthylbromid und Äthylalkohol unter Druck auf 150° (BAYER & Co., D. R. P. 75076; *Frdl.* 3, 242; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Färbt Tonerdebeizen blautichig bordeauxfarben an.

## 2. Aminoderivate des 3.5.6-Trioxy-1-Äthyl-phenanthrenchinons $C_{16}H_{12}O_5$ = $(HO)_3C_{14}H_4(:O)_2 \cdot C_2H_5$ .

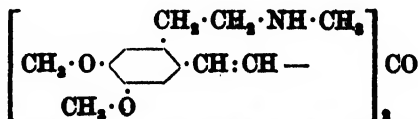
**1<sup>2</sup>-[Benzoylmethylamino]-3.5-dioxy-6-methoxy-1-äthyl-phenanthrenchinon, 3.5-Dioxy-6-methoxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon, „N-Benzoylmorphothebainchinon“**  $C_{28}H_{21}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch kurzes Erhitzen von 1<sup>2</sup>-[Benzoylmethylamino]-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-äthyl-phenanthrenchinon (s. u.) mit alkoh. Natriumäthylatlösung (PSCHORR, HALLE, B. 40, 2006). — Hellbraune Prismen (aus Alkohol). Verändert sich bei 240°; schmilzt bei 267° (korr.). — Liefert beim Erhitzen mit Phenylhydrazin in Eisessig ein Phenylhydrazon (Syst. No. 2185), mit o-Phenylendiamin in Eisessig ein Azin (Syst. No. 3773a).



**1<sup>2</sup>-[Benzoylmethylamino]-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-äthyl-phenanthrenchinon, 6-Methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-[β-(benzoylmethylamino)-äthyl]-phenanthrenchinon, „Tribenzoylmorphothebainchinon“**  $C_{30}H_{23}O_5N$  =  $(CH_2 \cdot O)(C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_{14}H_4(:O)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Durch Oxydation von 1<sup>2</sup>-[Benzoylmethylamino]-6-methoxy-3.5-dibenzoyloxy-1-äthyl-phenanthren (Bd. XIII, S. 837) mit Chromsäure in Eisessig (PSCHORR, HALLE, B. 40, 2006). — Wurde nicht rein erhalten, aber durch sein Phenylhydrazon (Syst. No. 2185) und durch das mit o-Phenylendiamin entstehende Azin (Syst. No. 3773a) charakterisiert.

## 3. Aminoderivate des Bis-[4.5-dioxy-2-Äthyl-benzal]-acetens $C_{21}H_{20}O_5$ = $[C_6H_3 \cdot C_6H_3(OH)_2 \cdot CH:CH]_2CO$ .

**Bis-[4.5-dimethoxy-2-(β-methylamino-äthyl)-benzal]-aceton, 4.5.4'.5'-Tetramethoxy-2.2'-bis-[β-methylamino-äthyl]-dibenzalaceton**  $C_{27}H_{28}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Formulierung vgl. LIEBERMANN, GLAWE, B. 87, 2739. —



B. Aus 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin-chlormethylat (Syst. No. 3136) und Aceton in Gegenwart von Natronlauge (PYMAN, Soc. 95, 1274). — Weiße Nadeln mit 4 Mol.  $H_2O$  (aus feuchtem Äther) vom Schmelzpunkt 77° (korr.) oder nach dem Trocknen im Vakuum über  $H_2SO_4$  farblose prismatische, wasserfreie Nadeln (aus absol. Äther) vom Schmelzpunkt 107–108° (korr.) (P.). Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 100° (P.). Sehr wenig löslich in Wasser, Petroläther, schwer in Alkohol, leicht in anderen organischen Flüssigkeiten (P.). —  $C_{27}H_{28}O_5N_2 + 2HCl$ . Farblose Prismen mit 3  $H_2O$  (aus Wasser) (P.). Zersetzt sich bei ca. 188° (korr.). Schwer löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Zerfällt beim Kochen in Wasser in 6.7-Dimethoxy-isochinolin-chlormethylat (Syst. No. 3136) und Aceton.

Bis-[4.5-dimethoxy-2-( $\beta$ -äthylamino-äthyl)-benzal]-aceton, 4.5.4'.5'-Tetra-methoxy-2.2'-bis-[ $\beta$ -äthylamino-äthyl]-dibenzalaceton  $C_{28}H_{40}O_8N_2 = [C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : CH -] \cdot CO$ . Zur Formulierung vgl. LIEBERMANN, GLAWE, B. 37, 2739. — B. analog der vorangehenden Verbindung (PYMAN, Soc. 95, 1747). — Farbloses Öl. — Das Hydrochlorid liefert beim Erhitzen mit Wasser 6.7-Dimethoxy-3.4-dihydro-isochinolin-chloräthylat (Syst. No. 3136). —  $C_{28}H_{40}O_8N_2 + 2HCl$ . Krystallpulver mit 1 oder  $2\frac{1}{2}H_2O$  bei sehr schnellem Umkrystallisieren aus Wasser; zersetzt sich unter Orangefärbung bei ca.  $197^\circ$  (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol (P.).

### d) Aminoderivat einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-24}O_8$ .

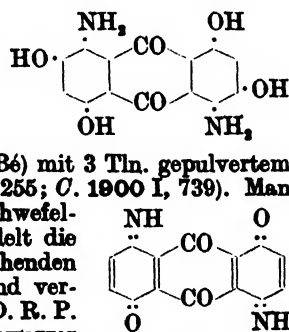
4'-Dimethylamino-2.2'.3'.4'-tetraoxy-fuchson-dimethylimoniumhydroxyd<sup>1)</sup>  
 $C_{22}H_{28}O_8N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH)] \cdot C[C_6H_4(OH)_2] : C \begin{smallmatrix} CH:CH \\ C(OH):CH \end{smallmatrix} C : N(CH_3)_2 \cdot OH$ . Als Anhydroverbindung hiervon kann das Protorot (Bd. XIII, S. 845) aufgefaßt werden.

## 5. Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_6$ .

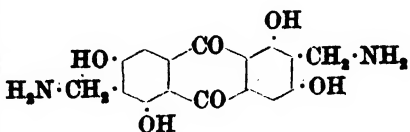
1. Aminoderivat des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons  $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 551).

4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon, 4.8-Di-amino-anthrachryson  $C_{14}H_{10}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.8-Dinitro-anthrachryson (Bd. VIII, S. 553) durch Reduktion mit Zink in saurer Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 81741; *Frdl.* 4, 341). Neben 4.8-Diamino-anthrachryson (S. 289) und anderen Produkten bei der Oxydation von 2 Tln. 1.5-Diamino-anthrachinon (S. 203) in 60 Tln. konz. Schwefelsäure ( $60^\circ B_e$ ) mit 3 Tln. gepulvertem Braunstein ( $90\%$   $MnO_2$ ) (BAYER & Co., D. R. P. 106034; *Frdl.* 5, 255; C. 1900 I, 739). Man trägt in eine Lösung von 4.8-Diamino-anthrachryson in konz. Schwefelsäure Braunstein ein, bis die Lösung blau geworden ist, behandelt die erhaltene, nicht näher beschriebene Verbindung der nebenstehenden Formel in konz. Schwefelsäure mit krystallinischer Borsäure und verarbeitet das Reaktionsprodukt in üblicher Weise (BAYER & Co., D. R. P. 119756; C. 1901 I, 1027). — Krystallinisches Pulver von braunschwarzer Farbe und grünlichem Reflex. Unlöslich in Wasser und Eisessig, schwer löslich mit violetter Farbe und roter Fluoreszenz in Alkohol und Aceton (H. F., D. R. P. 81741). Löslich in verd. Alkalien mit rotvioletter Farbe; bei Überschuß von Alkali fällt das Alkalisalz in blauen Flocken aus (H. F., D. R. P. 81741). Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blutrot mit roter Fluoreszenz (H. F., D. R. P. 81741). Liefert beim Erhitzen mit Alkalien 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 569) (H. F., D. R. P. 81742; *Frdl.* 4, 338). — Färbt chromgebeizte Wolle oder Baumwolle reinblau (H. F., D. R. P. 81741).



2. Aminoderivate des 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinons  $C_{16}H_{12}O_6 = (CH_3)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2 \cdot CH_3$ .

2'.6'-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[amino-methyl]-anthrachinon  $C_{16}H_{14}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anthrachryson (Bd. VIII, S. 551),  $H_2N \cdot CH_2$ , Formaldehyd und Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (Höchstes Farbw., D. R. P. 188189; C. 1907 II,



<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Fuchson“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VII, S. 520.



1368). — Orangegelbe Krystalle; unlöslich in Wasser, kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, ziemlich löslich in den hochsiedenden Lösungsmitteln, z. B. Chlorbenzol. — Hydrochlorid. Gelbe Krystalle.

**21.61-Bis-methylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon**, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-methylaminomethyl-anthrachinon  $C_{18}H_{18}O_6N_2 = (CH_3 \cdot NH \cdot CH_3)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Methylamin bei gewöhnlicher Temperatur (H. F., D. R. P. 188189; C. 1907 II, 1368). — Orangefarbenes Krystallpulver.

**21.61-Bis-dimethylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon**, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-dimethylaminomethyl-anthrachinon  $C_{20}H_{22}O_6N_2 = [(CH_3)_2N \cdot CH_2](HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]$ . B. Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Dimethylamin (H. F., D. R. P. 188189; C. 1907 II, 1368). — Orangerotes Krystallpulver.

**21.61-Bis-äthylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon**, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-äthylaminomethyl-anthrachinon  $C_{22}H_{26}O_6N_2 = (C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_3)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Äthylamin bei gewöhnlicher Temperatur (H. F., D. R. P. 188189; C. 1907 II, 1368). — Orangefarbenes Krystallpulver.

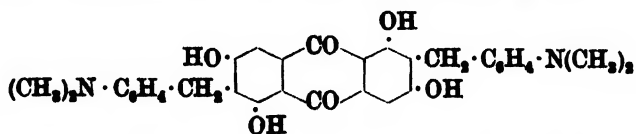
**21.61-Bis-diäthylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon**, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-diäthylaminomethyl-anthrachinon  $C_{24}H_{30}O_6N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot CH_2](HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]$ . B. Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Diäthylamin (H. F., D. R. P. 188189; C. 1907 II, 1368). — Orangerote Krystalle.

**21.61-Dianilino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon**, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-anilinomethyl-anthrachinon  $C_{28}H_{28}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Anilin bei Gegenwart von alkoh. Natronlauge in der Wärme (H. F., D. R. P. 188596; C. 1907 II, 1468). Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 571) beim Kochen mit Anilin (H. F., D. R. P. 184808; C. 1907 II, 860). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol oder Methylalkohol); zersetzt sich beim Erhitzen (H. F., D. R. P. 184808). Unlöslich in Wasser, in der Wärme ziemlich löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; in der Wärme in verd. Alkalien und verd. Mineralsäuren löslich (H. F., D. R. P. 184808).

**21.61-Bis-benzylamino-1.3.5.7-tetraoxy-2.6-dimethyl-anthrachinon**, 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-benzylaminomethyl-anthrachinon  $C_{30}H_{30}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH_2)(HO)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2(CH_2 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus Anthrachryson, Formaldehyd und Benzylamin bei gewöhnlicher Temperatur (Höchstes Farbw., D. R. P. 188189; C. 1907 II, 1368). Orangerotes Krystallpulver.

## b) Aminoderivate einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-26}O_6$ .

**1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[4-dimethylamino-benzyl]-anthrachinon**  $C_{32}H_{30}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen einer alkoh. Lösung von Anthrachryson mit Dimethylanilin und 40%iger Formaldehydlösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 188597; C. 1907 II, 1563).



Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 571) beim Kochen mit Dimethylanilin (H. F., D. R. P. 184807; C. 1907 II, 860). — Orangegelbe Krystalle (aus Alkohol oder Methylalkohol). F: 272°; unlöslich in Wasser; ziemlich löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln; löst sich in verd. Alkalien und in verd. Mineralsäuren; löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter, in rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) mit violetter Farbe, die beim Erwärmen in Grün umschlägt (H. F., D. R. P. 184807).

**1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-[4-diäthylamino-benzyl]-anthrachinon**  $C_{34}H_{34}O_6N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2](OH)_2C_6H(CO)_2C_6H(OH)_2[CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]$ . B. Durch Erhitzen von Anthrachryson mit Diäthylanilin und 40%iger Formaldehydlösung in alkoh. Lösung (H. F., D. R. P. 188597; C. 1907 II, 1563). Aus 1.3.5.7-Tetraoxy-2.6-bis-oxymethyl-anthrachinon (Bd. VIII, S. 571) beim Kochen mit Diäthylanilin (H. F., D. R. P. 184807; C. 1907 II, 860). — F: 233°. Ähnelt der vorangehenden Verbindung.

## K. Amino-carbonsäuren.

(Aminosäuren.)

## 1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren.

a) Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-2}O_2$ .1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_7H_{12}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Cyclohexan-carbonsäure*  $C_7H_{12}O_2 = C_6H_{11} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 7).

1 - Amino - cyclohexan - carbonsäure - (1), 1 - Amino - hexahydrobenzoesäure  $C_7H_{11}O_2N = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \text{CO}_2H \end{smallmatrix}$ . B. Das Nitril (s. u.) wird erhalten, wenn man 9,8 g Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) mit 6,5 g Kaliumcyanid und 5,3 g Ammoniumchlorid in wäßrig-methylalkoholischer Lösung (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1728; Ж. 38, 729) oder ein Gemisch von KCN und  $NH_4Cl$  und wenig Wasser mit einer Ligroinlösung von Cyclohexanon im Druckrohr unter öfterem Durchschütteln (Z., Str., B. 41, 2063) tagelang bei Zimmertemperatur stehen läßt; man verseift das Nitril durch Erhitzen mit Salzsäure (Z., Str., B. 39, 1728). — Oktaeder oder längliche Prismen (aus Wasser). Besitzt süßen Geschmack; schmilzt bei 334—335° unter Zersetzung; ziemlich leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther (Z., S., B. 39, 1729). — Läßt sich mittels Natriumhypochlorit in Cyclohexanon überführen (LANGHELD, D. R. P. 226227; C. 1910 II, 1105). — Salze: Z., Str., B. 39, 1729. —  $Cu(C_7H_{11}O_2N)_2 + H_2O$ . Tiefblaue Krystalle. —  $C_7H_{11}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser); sintert bei 280°, schmilzt bei 310° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Pikrat. Hellgelbe Nadelchen; F: 209—210° (Zers.).

1 - Anilino - hexahydrobenzonitril, 1 - Anilino - 1 - cyan - cyclohexan  $C_{13}H_{15}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CN$ . B. Aus Cyclohexanon-cyanhydrin (Bd. X, S. 5) und Anilin (ULTZ, R. 28, 20). — Nadeln (aus Petroläther). F: 73°.

2 - Amino - cyclohexan - carbonsäure - (1), 2 - Amino - hexahydrobenzoesäure, Hexahydroanthranilsäure  $C_7H_{11}O_2N = H_2C \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben etwas Pimelinsäure (Bd. II, S. 670) und geringen Mengen Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7) bei allmählichem Eintragen von 32 g Natrium in eine siedende Lösung von 10 g Anthranilsäure (S. 310) in 400 cm Isocamylalkohol; man schüttelt mit Wasser aus, säuert die wäßr. Lösung mit Salzsäure an und äthert aus; den Abdampfückstand der wäßr. Lösung führt man durch Lösen in absol. Alkohol und Einleiten von Chlorwasserstoff in das salzsaure Salz des Äthylesters über, das man, nachdem neutrale Ester durch Ausäthern entfernt sind, mit Alkali zerlegt; der so erhaltene Äthylester wird durch ca. 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf dem Wasserbad verseift (EINHORN, MEYENBERG, B. 27, 2470; E., D. R. P. 82441; Frdl. 4, 1317). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 274° (Zers.); fast unlöslich in absol. Alkohol und Äther; schmeckt bitter (E., M.). — Gibt in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit Hexahydrosalicylsäure (Bd. X, S. 5) (E., M.). —  $Cu(C_7H_{11}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Tiefblaue Krusten (aus ammoniakalischer Lösung beim Eindunsten) (E., M.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 203—204° (E.). — Hydrobromid. F: ca. 195° (Zers.) (E., BULL, A. 295, 203).

Äthylester  $C_9H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Stark basisch riechende Flüssigkeit.  $Kp_{20}$ : 148—151° (E., M., B. 27, 2469). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (E., M.). — Wird schon bei mehrtägigem Stehen an der Luft verseift (E., BULL, A. 295, 204). Der rohe Ester zerfällt bei der Destillation unter Atmosphärendruck z. T. in  $NH_3$  und Cyclohexan-carbonsäureäthylester (Bd. IX, S. 42) (E., M.). —  $C_9H_{17}O_2N + HCl$ . Nadelchen (aus Aceton + wenig Alkohol). F: 156°; sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton und Äther (E., M.). —  $2 C_9H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Schuppen (aus Alkohol); schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser; verpufft bei 219—220° (E., B.).

Amid  $C_7H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch 7-stdg. Erhitzen von 10 g des Äthylesters (s. o.) mit 20 g bei 0° gesättigtem methylalkoholischem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 145° (EINHORN, BULL, A. 295, 207). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 153,5°. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Essigester, Äther und Bensol. — Mit

Alkalihypobromit entsteht eine Verbindung  $C_7H_{11}ON_2$  (s. u.). Hydrochlorid. F: 251° bis 252°. —  $C_7H_{11}ON_2 + HBr$ . Prismatische Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 257—259°. —  $2C_7H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Blässerangefarbene Schuppen (aus Wasser). Verpufft bei 234° bis 237°. Kaum löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Verbindung  $C_7H_{11}ON_2$ , vielleicht  $C_6H_{10} \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ C(NH) \end{smallmatrix} O$ . B. Aus Hexahydroanthranilsäureamid, Brom und Kalilauge (E., B., A. 295, 189, 209). — Nadeln oder Blättchen (aus Wasser oder Essigester). F: 231—232°. Unzersetzt sublimierbar. Löslich in Alkohol, Essigester, Wasser und Chloroform, unlöslich in Benzol und Äther. Löslich in kalten Mineralsäuren. — Wird durch Säuren in der Wärme in  $CO_2$  und 1,2-Diamino-cyclohexan (Bd. XIII, S. 1) zersetzt. Gibt mit verdünnt-schwefelsaurer Lösung mit Nitrit ein Nitrosoderivat (s. u.). Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht 1,2-Bis-acetamino-cyclohexan (Bd. XIII, S. 1). Liefert mit Benzoylchlorid in Pyridin ein Benzoylderivat (s. u.).

Verbindung  $C_{14}H_{19}O_2N_2 = C_7H_{11}ON_2(CO \cdot C_6H_5)$ . B. Aus der Verbindung  $C_7H_{11}ON_2$  (s. o.) und Benzoylchlorid in Pyridin (E., B., A. 295, 210). — Nadelchen (aus Aceton-Ligroin). F: 187°.

Verbindung  $C_7H_{11}O_2N_2 = C_7H_{11}ON_2(NO)$ . B. Aus der Verbindung  $C_7H_{11}ON_2$  (s. o.) in verd. Schwefelsäure mit Nitrit (E., B., A. 295, 210). — Gelbe Schüppchen (aus Chloroform durch Ligroin). Verpufft bei 65°.

2-[2,4-Dinitro-anilino]-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-[2,4-Dinitro-anilino]-hexahydrobenzoesäure, N-[2,4-Dinitro-phenyl]-hexahydroanthranilsäure  $C_{13}H_{15}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . B. Bei 1 1/2-stdg. Kochen von 1 g Hexahydroanthranilsäure mit 1,72 g 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263), 0,96 g  $K_2CO_3$ , 30 ccm Alkohol und Wasser (E., B., A. 295, 204). — Orangefarbige Körner (aus Alkohol + etwas Eisessig). F: 241°.

Äthylester  $C_{15}H_{19}O_6N_3 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol auf dem Wasserbad (E., B., A. 295, 205). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol + Alkohol). F: 136—137°.

2-Benzamino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Benzamino-hexahydrobenzoesäure, N-Benzoyl-hexahydroanthranilsäure  $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . B. Aus Hexahydroanthranilsäure, Benzoylchlorid und verd. Natronlauge (BULL, GERNSHEIM, A. 295, 202). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 220—221°.

Äthylester  $C_{16}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge oder aus N-Benzoyl-hexahydroanthranilsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., G., A. 295, 202). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 131°.

2-Carbäthoxyamino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 2-Carbäthoxyamino-hexahydrobenzoesäure, N-Carbäthoxy-hexahydroanthranilsäure  $C_{11}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . B. Durch Versetzen von 2 g Hexahydroanthranilsäure, gelöst in verd. Natronlauge, bei 0° mit 4 g Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) (B., G., A. 295, 201). — Nadeln (aus Essigester). F: 158,5°. Löslich in siedendem Wasser, Äther, Aceton und Benzol.

Äthylester  $C_{13}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester, Chlorameisensäureester und Natronlauge oder aus N-Carbäthoxy-hexahydroanthranilsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., G., A. 295, 201). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59—60°.

2-[ω-Phenyl-thioureido]-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-[ω-Phenyl-thioureido]-hexahydrobenzoesäure-äthylester  $C_{16}H_{21}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei allmählichem Versetzen von 1 g Hexahydroanthranilsäure-äthylester mit 0,79 g Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453), beide gelöst in Aceton (EINHORN, BULL, A. 295, 205). — Nadeln (aus Aceton + Ligroin). F: 162—163°.

N,N'-Thiocarbonyl-bis-[2-amino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester], N,N'-Thiocarbonyl-bis-[2-amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester], N,N'-Thiocarbonyl-bis-[hexahydroanthranilsäure-äthylester]  $C_{16}H_{21}O_4N_2S = CS(NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 10-stdg. Kochen von 2 g Hexahydroanthranilsäure-äthylester mit 5 g Schwefelkohlenstoff und 5 g absol. Alkohol (EINHORN, BULL, A. 295, 206). — Nadeln (aus 80%igem Alkohol). Erweicht bei 123°; F: 133°.

2-Benzolsulfamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-Benzolsulfamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester, N-Benzolsulfonyl-hexahydroanthranilsäure-äthylester  $C_{14}H_{19}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hexahydroanthranilsäure-äthylester, Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und verd. Natronlauge (BULL, GERNSHEIM, A. 295, 202). — Prismen (aus Benzol + Ligroin). F: 93°. Sehr leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester, unlöslich in Wasser.

**3 - Amino - cyclohexan - carbonsäure - (1), 3 - Amino - hexahydrobenzoesäure**  
 $C_7H_{13}O_2N = H_2C < \begin{smallmatrix} CH(NH_2) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion der 3-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) in äthylalkoholischer oder amylalkoholischer Lösung mit Natrium (BAUER, EINHORN, A. 319, 329). — Farbloses Krystallpulver (aus Wasser auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol und Aceton). F: 268—269°. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton. —  $C_7H_{13}O_2N + HCl$ . Blättchen (aus absol. Alkohol + Äther). F: 156°. —  $2 C_7H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 239° (Zers.).

Äthylester  $C_9H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure durch Verestern mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., *Et.*, A. 319, 330). — Basisch riechendes Öl, das sich an der Luft allmählich gelb färbt.  $Kp_{11}$ : 123°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Chloroform. — Ist gegen sodaalkalische Permanganatlösung in der Kälte beständig. — Chloroplatinat. Orangefarbene Krystallkörner (aus Wasser). F: 233° (Zers.).

**3-Isoamylamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Isoamylamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester**  $C_{14}H_{27}O_2N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol und Veresterung des Rohproduktes mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., *Et.*, A. 319, 329). Aus salzsaurer 3-Isoamylamino-benzoesäure (Syst. No. 1905) durch Reduktion mit Natrium und Amylalkohol und Veresterung des Rohproduktes mit Alkohol und Chlorwasserstoff (B., *Et.*, A. 319, 336). — Farbloses Öl.  $Kp_{11}$ : 153—155°. — Gibt mit salpetriger Säure eine grünlichgelbe, ölige Nitrosoverbindung. — Chloraurat. Gelbe Kryställchen. F: 131°.

**3-Chloracetamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Chloracetamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{19}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Chloracetylchlorid in Benzol beim Kochen (BAUER, EINHORN, A. 319, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 115°.

**3-Benzamino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Benzamino-hexahydrobenzoesäure-äthylester**  $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Benzoylchlorid in Pyridinlösung (B., *Et.*, A. 319, 331). — Körner (aus Ligroin). Erweicht bei 105°, schmilzt bei 111°. Unlöslich in Wasser und Gasolin, löslich in den gebräuchlichen anderen Lösungsmitteln.

**3-Ureido-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-Ureido-hexahydrobenzoesäure-äthylester**  $C_{10}H_{17}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsauerm 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Kaliumcyanat bei Wasserbadtemperatur (B., *Et.*, A. 319, 332). — Krusten (aus Essigester). F: 141°. Löslich in Wasser, Alkohol, Aceton und Benzol.

**3-[ω-Phenyl-thioureido]-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, 3-[ω-Phenyl-thioureido]-hexahydrobenzoesäure-äthylester**  $C_{16}H_{23}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Amino-hexahydrobenzoesäure-äthylester und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) auf dem Wasserbad (B., *Et.*, A. 319, 332). — Farblose Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 149°. Leicht löslich in Äther und Aceton, unlöslich in Gasolin.

**4 - Amino - cyclohexan - carbonsäure - (1), 4 - Amino - hexahydrobenzoesäure**  
 $C_7H_{13}O_2N = H_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Hexahydrobenzoesäure und anderen Produkten beim Kochen von 25 g 4-Amino-benzoesäure (Syst. No. 1905) in 1250 ccm Amylalkohol mit 58 g Natrium (EINHORN, MEYENBERG, B. 27, 2833; *Et.*, D. R. P. 82441; *Frdl.* 4, 1317). — Blättchen (aus Wasser durch Alkohol). F: 303—304°. Kaum löslich in Alkohol, Äther und Ligroin.

Äthylester  $C_9H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Amino-hexahydrobenzoesäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff (EINHORN, D. R. P. 82441; *Frdl.* 4, 1317). — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol + Essigester); F: 152—155°.

**4-Dimethylamino-cyclohexan-carbonsäure-(1), 4-Dimethylamino-hexahydrobenzoesäure**  $C_9H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Hexahydrobenzoesäure und anderen Produkten beim Kochen von 25 g 4-Dimethylamino-benzoesäure in 1500 bis 1700 ccm Amylalkohol mit 140—150 g Natrium (EINHORN, MEYENBERG, B. 27, 2831; *Et.*, D. R. P. 82441; *Frdl.* 4, 1318). — Tafeln mit  $2\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  (aus Alkohol + Chloroform). Schmilzt bei 99—100°, erstarrt bei 130° und schmilzt wieder bei 218—220°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aceton, Chloroform und Ligroin. —  $2 C_9H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbrote Tafeln (aus Wasser). F: 232°.

2. *Aminoderivat einer 3-Methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*  $C_7H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$ .

1 - Amino - 3-methyl - cyclopentan - carbonsäure - (1)  $C_7H_{13}O_2N = CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \cdot \begin{matrix} NH_2 \\ | \\ H_3C \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$ . B. Das Nitril entsteht aus 1-Methyl-cyclopentanon-(3) (Bd. VII, S. 11) mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid; man verseift es mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1727; JK. 38, 728). — Krystalle (aus Methylalkohol + wenig Wasser). Schmilzt bei 299–300° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. Besitzt süßen Geschmack. — Kupfersalz. Blaue Krystalle.

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Cycloheptancarbonsäure*  $C_8H_{14}O_2 = C_7H_{13} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 12).

1 - Amino - cycloheptan - carbonsäure - (1)  $C_8H_{15}O_2N = \begin{matrix} H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \\ H_3C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$ .

B. Das Nitril entsteht aus 11,2 g Suberon, 6,5 g Cyankalium und 5,3 g Chlorammonium in alkoholisch-wässriger Lösung; man verseift es mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1730; JK. 38, 731). — Prismen (aus Wasser) mit 1 Mol. Krystallwasser; verliert dieses teilweise beim Stehen im Vakuum, vollständig bei 125°. Schmilzt wasserfrei bei 306° bis 307° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Die wässr. Lösung besitzt süßen Geschmack. —  $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2$ . Himmelsblaue Krystalle, erhältlich durch Eindampfen der wässr. Lösung des wasserhaltigen Salzes; rötlichviolette Nadelchen, erhältlich aus Methylalkohol durch Äther oder durch Einengen der alkoh. Lösung des wasserhaltigen Salzes. —  $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blauviolette Tafeln, erhältlich durch Kochen der wässr. Lösung der Aminosäure mit Kupfercarbonat; leicht löslich in Methylalkohol. — Pikrat. Gelbe Prismen. F: 215–216° (Zers.).

1 - [α-Cyan-äthylamino]-cycloheptan-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{13}H_{22}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_7H_{13} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid wird erhalten, wenn man (nicht näher beschriebenen) salzsäuren 1-Amino-cycloheptan-carbonsäure-(1)-äthylester mit Kaliumcyanid und Acetaldehyd in Reaktion bringt und das Reaktionsprodukt in äther. Lösung mit Chlorwasserstoff behandelt (STADNIKOW, JK. 40, 142; B. 41, 4370). —  $C_{13}H_{22}O_2N_2 + HCl$ . Krystallinisches Pulver; F: 141–143° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 1-Amino-cycloheptan-carbonsäure-(1).

2. *Aminoderivate der Cyclohexylessigsäure*  $C_8H_{14}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 14).

2 - Carbomethoxyamino - cyclohexylessigsäure  $C_{10}H_{17}O_4N =$

$H_3C \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot CH_3) \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch langsames Eintragen von Dekahydrochinolin-N-carbonsäure-methylester (Syst. No. 3047), gelöst in Eisessig, in rauchende Salpetersäure unterhalb 10° (BAMBERGER, WILLIAMSON, B. 37, 1475). — Prismen oder Nadeln (aus Äther). F: 153,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Chloroform, leicht in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Ligroin. —  $AgC_{10}H_{15}O_4N$ .

α - Amino - cyclohexylessigsäure, C - Cyclohexyl - glycin  $C_8H_{15}O_2N = C_6H_{11} \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des aus 9 g Hexahydrobenzaldehyd (Bd. VII, S. 19), 5,2 g Kaliumcyanid und 4,5 g Chlorammonium in wässrig-alkoholischer Lösung erhaltenen Nitrils mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1727; JK. 38, 727). — Krystallkörnchen (aus Wasser). F: 297° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Pikrat. Goldgelbe Prismen. F: 186–187° (Zers.).

3. *Aminoderivate der 2-Methyl-cyclohexan-carbonsäure*  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 15).

1 - Amino - 2 - methyl - cyclohexan - carbonsäure - (1)  $C_8H_{15}O_2N =$

$H_3C \cdot \begin{matrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \cdot C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} NH_2 \\ CO_2H \end{matrix}$ . B. Das Nitril entsteht bei 24-stdg. Erwärmen von 1-Methyl-cyclohexanon-(2) (Bd. VII, S. 14) in Ligroin mit Kaliumcyanid, Ammoniumchlorid und etwas Wasser in geschlossenem Gefäß auf ca. 60°; man verseift das Nitril durch 10-stdg. Erhitzen

mit konz. Salzsäure in geschlossenem Gefäß auf 100° (SKITA, LEVI, B. 41, 2936). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300°, schmeckt deutlich süß.

Äthylester  $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem salzsauren Salz der 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) durch Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° (SKITA, LEVI, B. 41, 2937). — Farbloses Öl.  $Kp_{760}$ : 99–100°. Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch. — Wird durch Kochen mit Wasser nicht verseift, sondern erst nach Zusatz von Natronlauge. Gibt beim 24-stdg. Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 200° die Verbindung  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Syst. No. 3589).

Nitril  $C_8H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. s. im Artikel 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). — Ölig, läßt sich nicht im Vakuum destillieren (SKITA, LEVI, B. 41, 2936). —  $C_8H_{14}N_2 + HCl$ . Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). Zersetzt sich bei 182°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther.

1-[ $\omega$ -( $\alpha$ -Naphthyl)-ureido]-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)  $C_{19}H_{23}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) und  $\alpha$ -Naphthylisocyanat (Bd. XII, S. 1244) in alkal. Lösung (SKITA, LEVI, B. 41, 2936). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton, schwer in Wasser, unlöslich in Äther.

1-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{17}H_{24}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Amino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) und Phenylsenfö in Äther (SKITA, LEVI, B. 41, 2937). — Nadeln (aus Alkohol). F: 198–199°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

2<sup>1</sup>-Diäthylamino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), N,N-Diäthyl-hexahydro-benzylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{23}O_2N = H_2C \begin{smallmatrix} CH_3 \cdot CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2] \\ CH_3 \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2H$ .

a) cis-Form  $C_{13}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_{10} \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot NH(C_2H_5)_2 \\ CO \end{smallmatrix} > O$ .

B. Entsteht in geringer Ausbeute neben der trans-Form und stickstofffreien Säuren, wenn man N,N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1905) in siedendem Amylalkohol mit Natrium behandelt; wird von der trans-Verbindung mittels wäßr. Alkalien, in welchem diese löslich ist, getrennt (EINHORN, A. 300, 157, 168; D. R. P. 91812; *Frdl.* 4, 1319). — Braungelbes, basisch und zugleich betäubend riechendes Öl. Leicht löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Alkalien. Zersetzt sich bei der Destillation. —  $C_{13}H_{23}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 236–238°. — Chloraurat. Prismen aus salzsäurehaltigem Wasser. F: 190°. — Chloroplatinat. Nadeln. F: 198°.

b) trans-Form  $C_{13}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . B. s. o. bei der cis-Form. — Zu Warzen vereinigte Nadelchen (aus Essigester oder Aceton). Geruchlos. Erweicht bei 97°, ist bei 101° vollständig geschmolzen (Er., A. 300, 167). Leicht löslich in Wasser, Alkohol Chloroform, Mineralsäuren und Alkalien. — Spaltet bei der Destillation unter Atmosphärendruck Diäthylamin ab. Geht durch Kochen mit amyloalkoholischem Kali teilweise in die cis-Säure über. — Pikrat  $C_{13}H_{23}O_2N + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 125°. —  $C_{13}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Säulchen (aus verd. Salzsäure). F: 128°.

Äthylester  $C_{14}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung der trans-Säure und Zerlegen des entstandenen Hydrochlorids mit Soda (Er., A. 300, 167). — Farbloses Öl.  $Kp_{760}$ : 165°. — Chloraurat. Nadeln (aus Wasser). F: 93°.

4. **Aminoderivat der 3-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 17).

1-Amino-3-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)  $C_8H_{15}O_2N = H_2C \begin{smallmatrix} CH(CH_3) \cdot CH_2 \\ CH_2 \end{smallmatrix} > C \begin{smallmatrix} NH_2 \\ CO_2H \end{smallmatrix}$ . B. Durch Verseifen des aus 11,2 g 1-Methyl-cyclohexanon-(3) (Bd. VII, S. 15), 6,5 g Cyankalium und 5,3 g Chlorammonium in wäßrig-alkoholischer Lösung erhaltenen Nitrils mit konz. Salzsäure (ZELINSKY, STADNIKOW, B. 39, 1729; *Jk.* 38, 730). — Platten (aus Wasser) mit 1  $H_2O$ ; gibt das Krystallwasser bei 150° vollständig ab. Schmilzt wasserfrei bei 330° unter Zersetzung. Unlöslich in Alkohol, Äther und Aceton, sehr wenig löslich in Wasser, löslicher in Essigsäure, leicht löslich in Ameisensäure.

5. **Aminoderivate der 4-Methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)**  $C_8H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 19).



1 - Amino - 4 - methyl - cyclohexan - carbonsäure - (1)  $C_8H_{15}O_2N =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{array} C \begin{array}{c} \diagup NH_2 \\ \diagdown CO_2H \end{array}$ . B. Das Nitril entsteht aus 22,5 g 1-Methyl-cyclohexanon-(4) (Bd. VII, S. 18), 15 g Kaliumcyanid und 11 g Ammoniumchlorid in wäßrig-alkoholischer Lösung bei 6-stdg. Erwärmen unter Druck auf 60–70° oder bei 24-stdg. Stehen; man verseift das Nitril durch Sättigen des Reaktionsgemisches mit Chlorwasserstoff, Stehenlassen über Nacht, Verdünnen mit Wasser und 10-stdg. Kochen (SKRA, LEVI, B. 41, 2931). — Weiße Blättchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln außer verd. Essigsäure und verd. Ameisensäure. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung blutrote Färbung. Reduziert rasch Mercurinitrat in der Wärme. Fast geschmacklos. —  $Cu(C_8H_{14}O_2N)_2 + H_2O$ . Blau; verliert über 120° sein letztes Krystallwasser.

Äthylester  $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff auf dem Wasserbade (Sk., L., B. 41, 2933). — Basisch riechendes Öl.  $Kp_{11}$ : 103–105°.  $D_{20}^{20}$ : 0,928. Schwer löslich in Wasser. Die wäßr. Lösung reagiert stark alkalisch (Sk., L.). — Wird durch Kochen mit Wasser leicht verseift (Sk., L.). Gibt beim Kochen mit Natriumalkoholat oder bei 20-stdg. Erwärmen im geschlossenen Rohr auf 200° das entsprechende Dioxopiperazin  $C_{10}H_{17}O_2N_2$  (Syst. No. 3589) (Sk., L.). — Erzeugt lokale Anästhesie (GOTTLIEB, B. 41, 2929 Anm. 2). — Pikrat  $C_{10}H_{15}O_2N \cdot C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 185°; leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Sk., L.).

Nitril  $C_8H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. s. im Artikel 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1). — Im Vakuum nicht destillierbares Öl, riecht basisch, reagiert alkalisch (Sk., L., B. 41, 2931). —  $C_8H_{14}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 191° (Zers.) (Sk., L.).

1-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)  $C_{15}H_{23}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) in alkal. Lösung durch Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (Sk., L., B. 41, 2932). — Krystalle (aus Alkohol). F: 190°; nicht leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Aceton, Essigester, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol. — Gibt beim Kochen mit 25%iger Salzsäure die Verbindung  $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{array} C \begin{array}{c} \diagup NH \cdot CO \\ \diagdown CO \cdot N \cdot C_6H_5 \end{array}$  (Syst. No. 3588).

1-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{15}H_{23}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in äther. Lösung (Sk., L., B. 41, 2934). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205–206°.

1-[d-Alanyl-amino]-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)  $C_{11}H_{19}O_2N_2 = CH_3 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von d-Alanychlorid (Bd. IV, S. 382) auf 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester in Chloroform und nachfolgende Verseifung (Sk., L., B. 41, 2935). — Kryställchen (aus ammoniakhaltigem Wasser). Schmilzt oberhalb 300°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +22,33° (0,5 g in 20 ccm 21%iger Salzsäure).

1-{[1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carboxyl-(1)]-amino}-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{25}O_2N_3 =$   
 $CH_3 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{array} C \begin{array}{c} \diagup NH \\ \diagdown CO_2H \end{array} \begin{array}{c} \diagup OC \\ \diagdown H_2N \end{array} C \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{array} CH \cdot CH_2$ . B. Durch Erhitzen des Dioxopiperasins  $C_{15}H_{23}O_2N_2$  (Syst. No. 3589) aus 1-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) mit gesättigter Bromwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (Sk., L., B. 41, 2934). —  $Cu(C_{15}H_{27}O_2N_3)_2$ . Dunkelrotviolette Krystalle.

4<sup>1</sup>-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)  $C_8H_{15}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{c} \diagup CH_2 \cdot CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \cdot CH_2 \diagup \end{array} CH \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in 2 stereoisomeren, als  $\alpha$ - und  $\beta$ -Säure bezeichneten Formen, wenn man das salzsaure Salz der Benzylamin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1906) in siedendem Amylalkohol mit Natrium behandelt; man trennt durch Überführung in die Hydrochloride und Extraktion mit Methylalkohol, welcher das Hydrochlorid der  $\alpha$ -Säure leicht, das der  $\beta$ -Säure kaum löst (EINHORN, LADISCH, A. 310, 194; vgl. Er., B. 29, 1593; D. R. P. 91812; *Frül.* 4, 1319).

a)  $\alpha$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4). Würfelförmige Krystalle (aus wasserhaltigem Alkohol durch Aceton). Erweicht bei 270°, schmilzt noch nicht bei 280°. In verd. Alkohol nicht leicht löslich, in absol. Alkohol, Aceton und Äther unlöslich; löslich in Alkalien. —  $C_8H_{15}O_2N + HCl$ . Blättchen. F: ca. 260°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol, unlöslich in Äther. — Chlorosaurat. Salmiakähnliche Gebilde (aus Wasser); zersetzt sich bei ca. 150–160°. Erweicht bei 140°, schmilzt zwischen 150° und 160° unter Zersetzung. —  $2 C_8H_{15}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 260° (Zers.).

<sup>1)</sup> Zur Bezeichnung „carboxyl“ vgl. E. FISCHER, B. 46 [1913], 2890 Anm.

b)  $\beta$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4). Hygroskopische Würfel (aus Alkohol durch Aceton). Zersetzt sich bei 220—229°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Methylalkohol, schwer in Äther, Essigester, Aceton und Chloroform; unlöslich in Kalilauge. — Wird durch Natriumamylat in siedendem Amylalkohol zum Teil in die  $\alpha$ -Säure verwandelt. Liefert in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure eine Säure  $C_8H_{14}O_2N_2$  (s. u.). —  $C_8H_{15}O_2N + HCl$ . Würfel. Erweicht bei 250°, zersetzt sich bei 260—268°. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol, unlöslich in kaltem Methylalkohol und in Chloroform. —  $C_8H_{15}O_2N + HBr$ . Würfel (aus Methylalkohol durch Essigester). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und heißem Aceton, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther und Essigester. —  $C_8H_{15}O_2N + HI + 2H_2O$ . Kleine Würfel (aus Eisessig). Erweicht bei 160°, schmilzt unter Zersetzung bei 190° bis 195°. —  $C_8H_{15}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schmilzt zwischen 208° und 223° unter Zersetzung. —  $2C_8H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln (aus Wasser). F: 234° (Zers.).

Säure  $C_8H_{14}O_2N_2$ . B. Aus salzsaurer  $\beta$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) in wässrig-salzsaurer Lösung durch Natriumnitrit in der Wärme (E., L., A. 310, 202). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 183° (Zers.). Wird durch siedendes Wasser nur langsam zersetzt. Löslich in Soda. Zeigt nicht die LIEBERMANNsche Nitroso-Reaktion. Konz. Salzsäure liefert beim Kochen eine chlorhaltige, stickstofffreie Verbindung [Blättchen (aus Methylalkohol); schmilzt bei 262° unter Zersetzung].

4<sup>1</sup>-Amino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-methylester, Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-methylester  $C_9H_{17}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Sterisch der  $\alpha$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) (S. 304) entsprechend. — B. Das salzsaure Salz entsteht beim Verestern der  $\alpha$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) mit Methylalkohol + Chlorwasserstoff (EINHORN, LADISCH, A. 310, 199). —  $C_9H_{17}O_2N + HCl$ . Krystallblättchen (aus Essigester). Schmilzt bei 195—200° unter Bräunung.

4<sup>1</sup>-Diäthylamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), N,N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)  $C_{12}H_{23}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . B. Entsteht in 2 stereoisomeren Formen aus N,N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 1905) durch Natrium in siedendem Amylalkohol; beim Durchschütteln mit Wasser geht die trans-Säure in die alkal. Flüssigkeit, während die cis-Säure im Amylalkohol bleibt (EINHORN, B. 29, 1591; D. R. P. 91812; *Frdl.* 4, 1319; E., PAPASTAVROS, A. 310, 211).

a) cis-Form. Farbloses, betäubend riechendes Öl. Kp: 275—280°. Unlöslich in Alkalien. —  $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 166°. — Pikrat  $C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163°. —  $C_{12}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln.

b) trans-Form. Krystalle (aus Wasser). Schmilzt unscharf bei 85—90°. — Lagert sich durch Natrium in siedendem Amylalkohol in die cis-Form um. —  $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$ . Hygroskopische Blättchen (aus Methylalkohol + Essigester). F: 195°. — Pikrat  $C_{12}H_{23}O_2N + C_6H_3O_7N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 163—164°. —  $C_{12}H_{23}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 153°.

4<sup>1</sup>-Diäthylamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, N,N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-äthylester  $C_{14}H_{27}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . cis-Form. B. Aus der cis-Form der N,N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) durch Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme; der freie Ester wird durch  $K_2CO_3$  abgeschieden (E., P., A. 310, 214). — Öl. Siedet im Vakuum bei ca. 200°. Unlöslich in Wasser. Wird durch kurzes Erwärmen mit verd. Salzsäure verseift.

4<sup>1</sup>-Diäthylamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-hydroxymethylat, N,N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-hydroxymethylat  $C_{14}H_{27}O_3N = (CH_3)(C_2H_5)_2N(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . cis-Form. B. Aus N,N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)-äthylester (cis-Form) entsteht mit Methyljodid ein öliges Jodmethylat, das durch Einw. von Silberoxyd, dann von Schwefelwasserstoff zum Hydroxymethylat der freien Säure verseift wird (E., P., A. 310, 215). — Nadeln (aus Alkohol oder Essigester). F: 142°. — Liefert mit heißer, höchst konz. Kalilauge neben basischen Ölen eine Säure  $C_8H_{10}O_2$  (Bd. IX, S. 82).

4<sup>1</sup>-Benzamino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1), N-Benzoyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_{10} \cdot CO_2H$ . Sterisch der  $\alpha$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4) (S. 304) entsprechend. — B. Aus  $\alpha$ -Hexahydrobenzylamin-carbonsäure-(4), Benzoylchlorid und Alkali (EINHORN, LADISCH, A. 310, 200). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 177—178°. — Wird durch Salzsäure bei 120° gespalten.

### 3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_8H_{16}O_2$ .

1. Aminoderivat der  $\beta$ -Cyclohexyl-propionsäure  $C_8H_{16}O_2 = C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 22).

$\beta$ -[2-Benzamino-cyclohexyl]-propionsäure, 2-Benzamino-oktahydrozimtsäure  $C_{18}H_{21}O_3N = H_2C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \end{smallmatrix} > CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem N-Benzoyl-dekahydrochinolin vom Schmelzpunkt  $56^\circ$  (Syst. No. 3047) mit Permanganat in Sodalösung bei ca.  $70^\circ$  (HÜCKEL, STEFF, A. 453 [1927], 168, 175; vgl. BAMBERGER, WILLIAMSON, B. 27, 1470). Aus dem Oktahydrocarbostyryl vom Schmelzpunkt  $151^\circ$  (Syst. No. 3180) in wäßr. Natronlauge mit überschüssigem Benzoylchlorid (B., W.). — Nadeln (aus starker Essigsäure). F:  $205^\circ$  (B., W.). Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, schwer in Äther, kaum in Wasser (B., W.). — Bei mehrstündigem Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $160^\circ$  entstehen Oktahydrocarbostyryl vom Schmelzpunkt  $151^\circ$  und Benzoesäure (B. W.). Erwärmen mit Acetylchlorid führt zu N-Benzoyl-oktahydrocarbostyryl (Syst. No. 3180) (B., W.). —  $AgC_{18}H_{20}O_3N$ . Unlöslich in Wasser (B., W.).

2. *Aminoderivat der 1.3-Dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)*  $C_9H_{11}O_2 = (CH_3)_2C_6H_7 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 23).

5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{11}H_{21}O_3N = H_2N \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(CH_3) \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Oxim des 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(3)-on-(5)-carbonsäure-(2)-äthylesters (Bd. X, S. 634) in Alkohol durch Natriumamalgam und Eisessig (SKITA, B. 40, 4181). — Öl. Kp:  $118-121^\circ$ . — Citrat  $3C_{11}H_{21}O_3N + C_6H_8O_7$ . Weiße krystallinische hygroskopische Masse; leicht löslich in Wasser. —  $2C_{11}H_{21}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Krystalle (aus Salzsäure). Zersetzungspunkt:  $250^\circ$ .

3. *Aminoderivate der 1.2.2-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)*  $C_8H_{10}O_2 = (CH_3)_3C_5H_4 \cdot CO_2H$ .

3-Amino-1.2.2-trimethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), Aminolauronsäure, „Aminodihydrolauronsäure“  $C_8H_{17}O_3N = \begin{smallmatrix} H_2N \cdot HC \cdot C(CH_3)_2 \\ H_2C - CH_2 \end{smallmatrix} > C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

a) Aminolauronsäure aus rechtsdrehender  $\alpha$ -Campheramidsäure  $C_9H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Natriumhypobromitlösung auf rechtsdrehende  $\alpha$ -Campheramidsäure (Bd. IX, S. 755) (NOYES, Am. 16, 506). — F:  $260^\circ$  (VAN DORP, HOOGWERFF, Am. 16, 506 Anm. 2). — Beim Erhitzen der freien Säure auf  $300^\circ$  (NOYES, TAVEAU, Am. 32, 287), bei Einw. von Essigsäureanhydrid auf die Säure (BREDT, HOUBEN, LEVY, B. 35, 1291) oder beim Destillieren des Hydrochlorids mit überschüssigem Ätzkalk (VAN D., H.) entsteht das entsprechende Lactam (Syst. No. 3180). Beim Erwärmen des Hydrochlorids mit Natriumnitrillösung entstehen als Hauptprodukte Camphenonsäure (Bd. IX, S. 55), Laurolen (Bd. V, S. 75) und Isocampholacton (Syst. No. 2460) (N., Am. 16, 508; 17, 432; B. 28, 553); TREMANN, TIGGES (B. 33, 2945) erhielten bei derselben Reaktion Campholacton (Syst. No. 2460) an Stelle des Isocampholactons. —  $AgC_8H_{16}O_3N$  (VAN D., H.). — Hydrochlorid. Nadeln. F:  $303-305^\circ$  (N., Am. 16, 507). — Pikrat  $C_8H_{17}O_3N + C_6H_5O_7N_3$  (VAN D., H.). —  $C_8H_{17}O_3N + HCl + AuCl_3$  (VAN D., H.). —  $2C_8H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Hell-orangefarbene Kryställchen (N., Am. 16, 507).

Methylester  $C_{10}H_{19}O_3N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von  $\alpha$ -Campheramidsäure-methylester (Bd. IX, S. 758) mit Natriumhypobromitlösung (NOYES, Am. 16, 308). — Öl. — Hydrochlorid. Platten. F:  $244^\circ$  (Zers.); leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $2C_{10}H_{19}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (aus kalter wäßriger Lösung).

Äthylester  $C_{11}H_{21}O_3N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man kocht ein Gemisch aus 20 g Aminolauronsäure-hydrochlorid, 6 ccm. konz. Schwefelsäure und 80 ccm. absol. Alkohol 48 Stdn. unter geringem Überdruck (NOYES, HOMBERGER, Am. Soc. 31, 279). — Öl. — Liefert bei Einw. von salpetriger Säure neben anderen Produkten Oxylauronsäure-äthylester (Bd. X, S. 18) (N., B. 29, 2326; Am. 18, 687; N., H.). —  $2C_{11}H_{21}O_3N + H_2SO_4$ . Schwer lösliche Schuppen (N., Am. 18, 687).

Nitril  $C_8H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. Neben anderen Produkten aus  $\alpha$ -Campheramidsäure-nitril (Bd. IX, S. 758) mit Natriumhypobromitlösung auf dem Wasserbad (TREMANN, TIGGES, B. 33, 2962). — Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf  $200^\circ$  im geschlossenen Rohr entsteht Aminolauronsäure. —  $C_8H_{14}N_2 + HCl$ . Krystalle (aus absol. Alkohol + Äther). F:  $290^\circ$ . — Pikrat  $C_8H_{14}N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol + Äther). F:  $232^\circ$ .

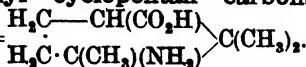
**N-Carboxy-aminolauronsäure-amid**  $C_{10}H_{18}O_3N_2 =$

$HO_2C \cdot NH \cdot HC - C(CH_3)_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei  $\alpha$ -Camphernitrilsäure-amid, Bd. IX, S. 758.

b) Aminolauronsäure aus inakt.  $\alpha$ -Campheramidsäure  $C_9H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Natriumhypobromitlösung auf inakt.  $\alpha$ -Campheramidsäure (Bd. IX, S. 761) (NOYES, WARREN, *Am.* 28, 485). — Hydrochlorid. F: 266° (Zers.).

4. *Aminoderivate der 1.1.5-Trimethyl-cyclopentan-carbonsäure* - (2)  $C_9H_{16}O_3 = (CH_3)_3C_5H_8 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 28).

5 - Amino - 1.1.5 - trimethyl - cyclopentan - carbonsäure - (2), Aminodihydro- $\alpha$ -campholytsäure  $C_9H_{17}O_3N =$



a) Aminodihydro- $\alpha$ -campholytsäure aus rechtsdrehender  $\beta$ -Campheramidsäure  $C_9H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CO_2H$ . B. Man fügt die Lösung von 16 g Brom in 140 ccm 10%iger Natronlauge zu einer Lösung von 19,9 g  $\beta$ -Campheramidsäure (Bd. IX, S. 754) in 100 ccm 10%iger Natronlauge und erwärmt 15–20 Minuten auf ca. 75° (NOYES, *Am.* 16, 503). — Krystalle (aus Wasser oder Wasser mit Aceton). Sublimiert beim Erhitzen fast unzersetzt, ohne zu schmelzen; fast unlöslich in Alkohol, Aceton und Äther (N., *Am.* 16, 311); 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 7,8 Tle. (N., PHILLIPS, *Am.* 24, 290).  $[\alpha]_D^{25} + 53,7^\circ$  (in gesättigter wäßriger Lösung) (N., PH.). — Liefert beim Erhitzen mit Calciumoxyd das entsprechende Lactam (Syst. No. 3180) (N., *Am.* 16, 504). Mit verd. Schwefelsäure und Natriumnitritlösung entstehen linksdrehende  $\alpha$ -Campholytsäure (Bd. IX, S. 60) (N., *Am.* 16, 505; 17, 424; N., PH.), die rechtsdrehende Form der trans-Oxydihydro- $\alpha$ -campholytsäure (Bd. X, S. 17) (N., *Am.* 17, 424; vgl. B. 28, 547) und Campholytolacton  $C_9H_{14}O_3$  (Syst. No. 2460) (TIEMANN, KERSCHBAUM, B. 33, 2937). —  $C_9H_{17}O_3N + HCl$ . Dicke Nadeln (aus Wasser). F: 261–262° (Zers.) (N., *Am.* 16, 504). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (N., *Am.* 16, 311). — Nitrat. Nadeln. F: 212–213° (Zers.) (N., *Am.* 16, 504). —  $2C_9H_{17}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Dunkelorange gelbe Platten (beim Eindunsten der wäßr. Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser (N., *Am.* 16, 504).

**N - Carboxy - [aminodihydro -  $\alpha$  - campholytsäure] - amid**  $C_{10}H_{18}O_3N_2 =$

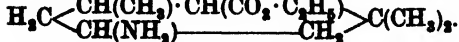
$H_2C - CH(CO \cdot NH_2) \cdot C(CH_3)_2$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. bei  $\beta$ -Camphernitrilsäure-amid, Bd. IX, S. 758.

b) Aminodihydro- $\alpha$ -campholytsäure aus inakt.  $\beta$ -Campheramidsäure  $C_9H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_5(CH_2)_3 \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt.  $\beta$ -Campheramidsäure (Bd. IX, S. 761) in natronalkalischer Lösung mit Natriumhypobromit (NOYES, PATTERSON, *Am.* 27, 432). — Blättchen; gleicht in allen Eigenschaften dem aktiven Isomeren. — Chloroplatinat. Leicht löslich.

4. *Aminoderivate der Monocarbonsäuren*  $C_{10}H_{18}O_3$ .

1. *Aminoderivate der 1.1.3-Trimethyl-cyclohexan-carbonsäure* - (2)  $C_{10}H_{18}O_3 = (CH_3)_3C_6H_8 \cdot CO_2H$ .

5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{12}H_{22}O_3N =$



a) cis-Form von Skita  $C_{12}H_{22}O_3N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_2)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ( $NH_2$  und  $CO_2 \cdot C_2H_5$  in cis-Stellung). B. Aus dem Oxim des Isophoroncarbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 635) oder aus dem Oxim des  $\delta$ -Keto- $\alpha$ -cyclogeraniolan-carbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 619) in Alkohol mit Natriumamalgam und Eisessig (SKITA, B. 40, 4175, 4177). Aus Isophoroncarbonsäure-äthylester (Bd. X, S. 635) oder dessen mit Natriumamalgam, Alkohol und Eisessig dargestelltem, sterisch nicht einheitlichem Dihydroderivat (vgl. Bd. X, S. 619) durch Erhitzen mit Ammoniumformiat im geschlossenen Rohr auf 200° und Verseifen des entstandenen Formylderivats durch Kochen mit 30%iger Schwefelsäure (S.). — Wasserhelle Flüssigkeit.  $Kp_2$ : 124–125°. Klar löslich in äther. Salzsäure. — Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat entsteht eine Verbindung  $C_{10}H_{18}ON$  (S. 308). — Neutrales Citrat  $3C_{12}H_{22}O_3N + C_6H_8O_7$ . B. Aus der Base und Citronensäure in wäßr. Lösung. Hygroskopisch, sehr leicht löslich in Wasser. — Saures Citrat  $2C_{12}H_{22}O_3N + C_6H_8O_7$ . B. Fällt beim Vermischen der äther. Lösungen von Base und Citronensäure aus. Hygroskopische Krystalle (aus Aceton). —  $2C_{12}H_{22}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus Salzsäure); zersetzt sich bei 248°.

Verbindung  $C_{10}H_{19}ON$ . B. Beim Kochen des cis-5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylesters mit alkoh. Natriumäthylat (SKITA, B. 40, 4176). — Nadeln (aus Aceton). F: 138—139°. Kp.: 159—160°. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Essigester, verd. Säuren.

b) trans-Form von Skita  $C_{12}H_{23}O_2N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (NH<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> in trans-Stellung). B. Neben anderen Produkten aus dem Oxim des Isophoroncarbonsäure-äthylesters (Bd. X, S. 635) mit Natrium und Alkohol (S., B. 40, 4176). — Wasserhelles, basisch riechendes Öl. Kp.: 127—128°. — Verändert sich nicht beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylat. Bei der Einw. von salpetriger Säure entstehen 1.1.3-Trimethyl-cyclohexanol-(5)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. X, S. 22) und 1.1.3-Trimethyl-cyclohexen-(4)-carbonsäure-(2)-äthylester (Bd. IX, S. 66). —  $C_{12}H_{23}O_2N + HCl$ . Unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser; zieht aus der Luft rasch Feuchtigkeit an. — Tartrat  $2C_{12}H_{23}O_2N + C_4H_4O_6$ . Leicht löslich in Wasser, zerfließt an der Luft. —  $2C_{12}H_{23}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen (aus Salzsäure). Zersetzt sich bei 279°.

c) Präparat von Merling, Welde,  $\delta$ -Amino-cyclogeraniolancarbonensäure-äthylester  $C_{15}H_{25}O_2N = H_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Oxim des  $\delta$ -Keto- $\alpha$ -cyclogeraniolancarbonensäure-äthylesters (Bd. X, S. 619) mit Natrium und Alkohol (MERLING, WELDE, A. 366, 182). — Farbloses, coniinähnlich riechendes Öl. Kp.: 114—115°.

5-Dimethylamino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{14}H_{27}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben anderen Produkten durch Erhitzen des entsprechenden Hydroxymethylats (s. u.) auf etwa 235° (MERLING, WELDE, A. 366, 183). — Farbloses, basisch riechendes Öl. Kp.: 115—116°.

Hydroxymethylat  $C_{12}H_{23}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Jodid entsteht aus dem 5-Amino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester von MERLING, WELDE (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid und methylalkoholischem Kali; es liefert mit Silberoxyd die Base (MERLING, WELDE, A. 366, 183). — Liefert beim Erhitzen auf etwa 235° 5-Dimethylamino-1.1.3-trimethyl-cyclohexan-carbonsäure-(2)-äthylester neben anderen Produkten. — Jodid  $C_{12}H_{23}O_3N \cdot I$ . Leicht löslich in Methylalkohol.

## 2. Aminoderivat der 1.2.2.3-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1) $C_{10}H_{19}O_2 = (CH_3)_4C_4H_5 \cdot CO_2H$ .

3<sup>1</sup>-Amino-1.2.2.3-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(1), „ $\alpha$ -Aminocamphol-säure“  $C_{10}H_{19}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \cdot C(CH_3)_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Camphernitrilsäure (Bd. IX, S. 757) mit Alkohol und Natrium (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 14, 264; ODDO, LEONARDI, G. 26 I, 418; RUPF, SPITZGERBER, B. 40, 4313). Bei längerem Erhitzen des Hydrochlorids auf 260—270° entsteht  $\alpha$ -Camphidon (Syst. No. 3180) (O., L.; R., Sr.). —  $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol durch Ligroin). F: 268° bis 270° (Zers.) (O., L.), 247—248° (R., Sr.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol (R., Sr.). —  $2C_{10}H_{19}O_2N + 2HCl + PtCl_4$  (H., VAN D.). Goldgelbe Blättchen (aus PtCl<sub>4</sub>-haltigem Alkohol oder aus Wasser). Schwärzt sich von 270° ab, ist bei 290° noch nicht geschmolzen (O., L.).

## 3. Aminoderivat der 1.1.2.2-Tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) $C_{10}H_{19}O_2 = (CH_3)_4C_4H_5 \cdot CO_2H$ .

1<sup>1</sup>-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3), „ $\beta$ -Aminocamphol-säure“  $C_{10}H_{19}O_2N = HO_2C \cdot HC \cdot C(CH_3)_3 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von  $\beta$ -Camphernitrilsäure (Bd. IX, S. 757) mit Alkohol und Natrium (RUPF, SPITZGERBER, B. 40, 4316). — Die freie Säure scheint nicht existenzfähig zu sein; sie geht unter Wasserabspaltung in  $\beta$ -Camphidon (Syst. No. 3180) über. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes über seinen Schmelzpunkt oder beim Umsetzen seiner wäsr. Lösung mit festem Natriumsulfit entsteht  $\beta$ -Camphidon. —  $C_{10}H_{19}O_2N + HCl$ . Krystallinisches Pulver (aus salzsäurehaltigem Wasser). F: 215—220°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol.

1<sup>1</sup>-Ureido-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3)  $C_{11}H_{21}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_4H_8(CH_3)_3 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Kaliumcyanat auf 1<sup>1</sup>-Amino-1.1.2.2-tetramethyl-cyclopentan-carbonsäure-(3) in schwach salzsaurer Lösung (R., Sr., B. 40, 4317). — Prismatische Krystalle (aus Wasser). F: 203—204°; leicht löslich in Alkohol, Aceton, ziemlich schwer in Wasser, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin. Löslich in Soda. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in  $\beta$ -Camphidon über.

b) Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-4}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)*  $C_5H_8O_2 = C_5H_7 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 41).

2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_7H_{12}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(NH_2) \\ | \quad \diagup \\ H_2C - CH_2 \end{array} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 ist desmotrop mit 2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 599.

2-Amino-cyclopenten-(1)-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Amino-1-cyan-cyclopenten-(1)  
 $C_5H_8N_2 = \begin{array}{c} H_2C \cdot C(NH_2) \\ | \quad \diagup \\ H_2C - CH_2 \end{array} > C \cdot CN$  ist desmotrop mit 2-Imino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-nitril, 2-Imino-1-cyan-cyclopentan, Bd. X, S. 599.

2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_7H_{10}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)*  $C_7H_{10}O_2 = C_6H_9 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 41).

2-Amino-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, 2-Amino- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure-äthylester,  $\Delta^1$ -Tetrahydroanthranilsäure-äthylester  $C_9H_{14}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot C(NH_2) \\ | \quad \diagup \\ CH_2 - CH_2 \end{array} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 ist desmotrop mit 2-Imino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 602.

2-Anilino- $\Delta^1$ -tetrahydrobenzoesäure-äthylester, N-Phenyl- $\Delta^1$ -tetrahydroanthranilsäure-äthylester  $C_{15}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 2-Phenylimino-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. XII, S. 520.

2. *Aminoderivat der 1-Methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)*  $C_7H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_8 \cdot CO_2H$ .

4-Anilino-1-methyl-cyclopenten-(3)-carbonsäure-(3)-anilid  $C_{13}H_{18}ON_2 =$   

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot C - CH_2 \\ | \quad \diagup \\ C_6H_5 \cdot NH \cdot C - CH_2 \end{array} > CH \cdot CH_3$$
 ist desmotrop mit 5-Phenylimino-3-methyl-cyclopentan-carbonsäure-(1)-anilid, Bd. XII, S. 520.

3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_9H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)*  $C_9H_{14}O_2 = C_8H_{13} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 44).

5-Dimethylamino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester, „Methylhydroekgonidin-äthylester“  $C_{12}H_{21}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad \diagup \\ (CH_2)_2N \cdot HC \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{array} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 B.

Aus Hydroekgonidinäthylester-jodmethylat (Syst. No. 3245) durch kurzes Erwärmen mit Pottaschelösung (WILLSTÄTTER, B. 30, 717). — Farbloses Öl.  $Kp_{10}$ : 156° (korr.). Schwer löslich in kaltem, noch schwerer in warmem Wasser. Von stark alk. Reaktion. — Entfärbt Permanganat in schwefelsaurer Lösung sofort. —  $2C_{12}H_{21}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangerote Blätter (aus Wasser), hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 148°.

Hydroxymethylat  $C_{11}H_{20}O_2N = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_7H_{10} \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf 5-Dimethylamino-cyclohepten-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester (s. o.) in kaltem absolutem Äther (W., B. 30, 718). — Jodid  $C_{11}H_{20}O_2N \cdot I$ . Rechteckige Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 149–150°. Sehr leicht löslich in Wasser, Chloroform und heißem Alkohol. Wird beim Erhitzen mit sehr konz. Alkalien in Trimethylamin und Hydrotropilidencarbonsäure (Bd. IX, S. 81) gespalten. — Chloraurat  $C_{11}H_{20}O_2N \cdot Cl + AuCl_3 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Spieße (aus Wasser). F: 153–154°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol. Wird über  $H_2SO_4$  wasserfrei.

2. *Aminoderivate der 4-Methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)*  $C_9H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_8H_{11} \cdot CO_2H$ .

2-Amino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{10}H_{17}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot C(NH_2) \\ | \quad \diagup \\ CH_2 - CH_2 \end{array} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$$
 ist desmotrop mit 2-Imino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 609.



2 - Anilino - 4 - methyl - cyclohexen - (1) - carbonsäure - (1) - anilid  $C_{20}H_{23}ON_2 = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  ist desmotrop mit 2-Phenylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-anilid, Bd. XII. S. 520.

2-Benzylamino-4-methyl-cyclohexen-(1)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{17}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot HC < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \\ CH_2 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 2-Benzylimino-4-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1)-äthylester Bd. XII S. 1066.

### c) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_2$ .

#### 1. Aminoderivate der Benzoesäure $C_7H_6O_2 = C_6H_5 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 92).

##### Monoaminoderivate der Benzoesäure.

##### 2-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

2 - Amino - benzoesäure, o - Amino - benzoesäure, Anthranilsäure  $C_7H_6O_2N$ , s. nebenstehende Formel; die Stellungsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen.



##### Bildung.

Bei der Einw. eines Glühkörpers auf ein Gemisch der Dämpfe von 2-Nitro-toluol (Bd. V, S. 318) und Wasser (LÖB, *Z. El. Ch.* 8, 775). Anthranilsäure entsteht neben anderen Produkten beim Kochen von 2-Nitro-toluol mit alkoh. Natronlauge oder beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge unter Druck auf ca.  $150^\circ$  (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114839; *C.* 1900 II, 1092; vgl. PREUSS, BINZ, *Z. Ang.* 13, 385). Aus 2-Nitro-benzylalkohol (Bd. VI, S. 447) beim Erhitzen mit wäßr. Natronlauge (CARRE, *C. r.* 140, 663, 664; *Bl.* [3] 33, 1161, 1164; *A. ch.* [8] 6, 408, 412) oder mit alkoh. Natronlauge (CA., *C. r.* 140, 664; *Bl.* [3] 33, 1165, 1166; *A. ch.* [8] 6, 413, 414), neben anderen Produkten. Aus 2-Nitro-benzylalkohol bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung neben anderen Produkten (FREUNDLER, *C. r.* 136, 372; 138, 1426; *Bl.* [3] 31, 876, 880). Aus Methyl-[2-nitro-benzyl]-äther (Bd. VI, S. 448) bei der Reduktion mit Zinkstaub und alkoh. Natronlauge neben anderen Produkten (FR., *C. r.* 137, 522; *Bl.* [3] 31, 39). Aus 2-Nitro-benzaldehyd-dimethylacetal (Bd. VII, S. 247) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge in alkoh. Lösung neben anderen Produkten (FR., *C. r.* 138, 289; *Bl.* [3] 31, 450). Aus 2-Azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) beim Kochen mit Natronlauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1338). Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver unter Druck auf ca.  $125^\circ$  (Höchstes Farbw., D. R. P. 145604; *C.* 1903 II, 1098). Aus 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) durch Erhitzen mit wäßr. Schwefelammonium auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, *B.* 29, 2064) oder durch Einw. von Natriumsulfid oder von Zinnchlorür und Salzsäure (HELLER, *B.* 39, 2339). Aus 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (BRILSTEIN, KUHLEBERG, *A.* 163, 138), mit Zinkstaub und Disulfidlösung (GOLDBERG, *C.* 1900 II, 1014), mit Zinkstaub und Natronlauge in Alkohol, neben anderen Produkten (FR., *C. r.* 138, 290; *Bl.* [3] 31, 454). Anthranilsäure entsteht beim Schmelzen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1923) mit Kali (HAYDUCK, *A.* 172, 207). Beim Reduzieren von 3-Brom-anthranilsäure oder von 5-Brom-anthranilsäure mit Natriumamalgam (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 135). Aus Anthranilsäure-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928) durch Behandlung mit Natriumamalgam (KALLE & Co., D. R. P. 129165; *C.* 1903 I, 1138) oder durch elektrolytische Reduktion in neutraler oder schwach saurer Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 146716; *C.* 1903 II, 1226). Aus Isatosäure-exo-methylester  $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO_2H \\ NH \cdot CO_2 \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (S. 344) und Isatosäuredimethylester (S. 346) beim Erwärmen mit

alkoh. Kali (E. ERDMANN, *B.* 32, 2170, 2172). Aus Isatosäureanhydrid  $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) beim Erwärmen mit konz. Salzsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 124) oder durch Behandlung mit Sodaaflösung und Ansäuern der Lösung (E. ERDMANN, *B.* 32, 2166). Aus Anthranil (Syst. No. 4195) beim Erwärmen mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, HENRIQUES, *B.* 15, 2106). Durch Reduktion von  $\beta$ - $\gamma$ -Benz-isoxazol  $C_6H_5 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > O$  (Syst. No. 4278) mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure (BAMBERGER, PYMAN, *B.* 42, 2321). Aus Phthalmonohydroxamsäure (Bd. IX, S. 816) durch Kochen der wäßr. Lösung mit 1 bis 2 Mol.-Gew. Alkali oder

Alkalicarbonat (Höchster Farbw., D. R. P. 136788; C. 1902 II, 1439). Aus Phthalylhydroxylamin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \diagdown \\ \text{CO} \end{smallmatrix} N \cdot OH$  (Syst. No. 3219) beim Kochen mit 1 Mol.-Gew. Ätzkali und Alkohol (LASSAR-COHN, A. 205, 302), beim Kochen mit etwas mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Soda in wäsr. Lösung (Basler chem. Fabr., D. R. P. 130301; C. 1902 I, 1083), beim Kochen der Alkalisalze mit etwas Soda oder Pottasche in wäsr. oder alkoholisch-wäsriger Lösung (Basler chem. Fabr., D. R. P. 130302; C. 1902 I, 1083). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Phthalimid (Syst. No. 3207) mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhypobromit und 3 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge (HOOGWERFF, VAN DORP, R. 10, 6). Durch 1 stdg. Schütteln einer Lösung von Phthalimid in 2 n-Kalilauge mit Jodosobenzol (TSCHERNIAC, B. 36, 218). Man digeriert N-Chlor-phthalimid (Syst. No. 3219) unter Eiskühlung mit der etwa 4 Mol. NaOH entsprechenden Menge ca. 8%iger Natronlauge (Höchster Farbw., D. R. P. 133950; C. 1902 II, 887). Anthranilsäure entsteht bei längerem Kochen von Indigo (Syst. No. 3599) mit konz. Kalilauge (FREITZSCHE, A. 39, 83) unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers und Zugabe kleiner Mengen pulverisierten Braunsteins (LIEBIG, A. 39, 91; HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 142).

N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) entsteht bei der Oxydation von Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) mit Kaliumpermanganatlösung (BEDSON, KING, Soc. 37, 752), zweckmäßig in Gegenwart von Magnesiumsulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 94629; *Frdl.* 4, 146), Kaliumchlorid oder Kaliumsulfat (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 119462; C. 1901 I, 887) oder mit Calciumpermanganat (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1800), ferner aus 2-Methylindol (Syst. No. 3070) durch Oxydation mit Permanganatlösung (JACKSON, B. 14, 885) sowie aus Chinaldin (Syst. No. 3079) auf gleiche Weise (DOEBNER, v. MILLER, B. 15, 3078); man verseift die N-Acetyl-anthranilsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (BEDSON, KING). N-Benzoyl-anthranilsäure (S. 340) entsteht aus 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 695) beim Erwärmen mit wäsrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHOBE, WOLFES, B. 32, 3403), aus Benz-o-toluidid (Bd. XII, S. 795) durch Oxydation mit Permanganatlösung (BRÜCKNER, A. 205, 130), aus N-Benzoyl-chinaldintetrahydrid (Syst. No. 3063) auf gleiche Weise (WALTER, B. 25, 1263, 1267), aus 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) auf gleiche Weise (DOEBNER, v. MILLER, B. 19, 1196), aus 1-Oxy-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) auf gleiche Weise (E. FISCHER, B. 29, 2063); man verseift die N-Benzoyl-anthranilsäure durch Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 110° (DOEBNER, v. MILLER, B. 19, 1197).

#### Darstellung.

Man löst 1 Tl. Phthalimid und 2 Tle. Natriumhydroxyd unter Kühlung in 7 Tln. Wasser, gibt 10 Tle. Natriumhypochloritlösung (von 5,06% NaOCl) hinzu, erwärmt einige Minuten auf ca. 80°, neutralisiert nach dem Abkühlen mit Salzsäure oder Schwefelsäure und versetzt mit überschüssiger Essigsäure. Man filtriert die ausgeschiedene Anthranilsäure ab und fällt den in Lösung gebliebenen Rest mit Kupferacetat als Kupfersalz aus (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55988; *Frdl.* 2, 546).

#### Physikalische Eigenschaften.

Blätter (aus Alkohol). Rhombisch bipyramidal (HAUSHOFER, Z. Kr. 1, 505; A. 193, 233; NEGEL, G. 26 I, 67; vgl. *Groth*, Ch. Kr. 4, 508). Ist triboluminescent (TRAUTZ, Ph. Ch. 53, 56). F: 145° (HAYDUCK, A. 172, 208), 144,1—144,3° (LUNDÉN, Ph. Ch. 54, 537). Sublimiert bei gelindem Erwärmen unter gewöhnlichem Druck (LIEBIG, A. 39, 94). Sublimiert bei Drucken von 0—1 mm nahezu unersetzt (zu ca. 97%) (SCHEUERMANN, Ch. Z. 27, 245). Es lösen je 10 ccm destilliertes Wasser bei 13,8° 0,0350 g, 90 vol.%iger Alkohol bei 9,6° 1,0700 g, absol. Äther bei 6,8° 1,6050 g, Benzol bei 11,4° 0,0180 g, Eisessig bei 13,6° 0,8965 g, Eisester bei 10,0° 1,1690 g, Schwefelkohlenstoff bei 10,9° 0,0200 g; Anthranilsäure ist unlöslich in Petroläther (OEHMSNER DE CONINCK, A. ch. [7] 4, 537, 539, 540). Wärmetönung beim Lösen in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEEJEW, C. 1905 II, 436. Kryoskopisches Verhalten in Benzol: PATERNÒ, G. 19, 659; in Naphthalin: AUWERS, ORTON, Ph. Ch. 21, 373; in Phenol: ROBERTSON, Soc. 85, 1618. Absorption der wäsr. Lösung im Ultraviolett: MAGINI, R. A. L. [5] 12 II, 260; C. 1904 II, 935. Die wäsrige und die alkoholische Lösung der Anthranilsäure fluorescieren blau (HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 136). Über die Fluorescenz der Anthranilsäure in organischen Lösungsmitteln s. auch PAWLEWSKI, B. 31, 1693. Die alkoh. Lösung zeigt bei der Temp. der flüssigen Luft hellblaue Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, C. 1909 II, 959, 1618). Kathodenluminescenz: POCHETTINO, R. A. L. [5] 18 II, 362. Innere Reibung: KULLGREN, Öf. Sv. 1896, 649. Elektrische Leitfähigkeit bei verschiedenen Verdünnungen: bei 25°: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 261; bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: LUNDÉN, Ph. Ch. 54, 547; WHITE, JONES, Am. 42, 533. Konstante der sauren Dissoziation  $k_a$  bei 15°:  $0,865 \times 10^{-4}$ , bei 25°:  $1,06 \times 10^{-4}$ , bei 35°:  $1,25 \times 10^{-4}$ , bei 45°:  $1,44 \times 10^{-4}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (LUNDÉN, Ph. Ch. 54, 549); bei 25°:  $1,04 \times 10^{-4}$  (bestimmt durch

Leitfähigkeitsmessung) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 564; berechnet von WALKER, *Ph. Ch.* 51, 708); bei 25°:  $1,07 \times 10^{-8}$  (bestimmt durch Zersetzung von Diazocessigester) (HOLMBERG, *Ph. Ch.* 62, 728; vgl. CUMMING, *C.* 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 577); Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 15°:  $0,739 \times 10^{-12}$ , bei 25°:  $1,37 \times 10^{-12}$ , bei 35°:  $2,39 \times 10^{-12}$  (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verseifung von Äthylacetat bestimmt wurde) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 564, 581; berechnet von LUNDÉN, *Ph. Ch.* 54, 538, 549, 560, 561; vgl. WALKER, *Ph. Ch.* 49, 93); bei 25°:  $1,41 \times 10^{-12}$  (berechnet aus dem Grade der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verteilung zwischen Wasser und Benzol ermittelt wurde) (FARMER, WARTH, *Soc.* 85, 1726). Grad der Farbveränderung von Methylorange und 4-Dimethylamino-azobenzol als Maß der Affinität: VELSEY, *Soc.* 91, 163; SALM, *Ph. Ch.* 63, 102; vgl. EYDMAN, *C.* 1905 II, 1071; *R.* 25, 94. Anthranilsäure reagiert gegen Methylorange fast neutral (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* 130, 37; vgl. BERTHELOT, *C. r.* 132, 1380). Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge gegen Phenolphthalein, Lackmus und Poirrierblau als einbasische Säure (H. MEYER, *M.* 21, 929; BERTHELOT, *C. r.* 132, 1380; *A. ch.* [7] 25, 56). Wärmetönung bei der Neutralisation der Anthranilsäure mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, *Ж.* 21, 485; *Bl.* [3] 2, 724. Salzbildung mit Farbstoffen: SUDA, *H.* 50, 185. Löslichkeit der Anthranilsäure in Salzlösungen: LUNDÉN, *Ph. Ch.* 54, 564.

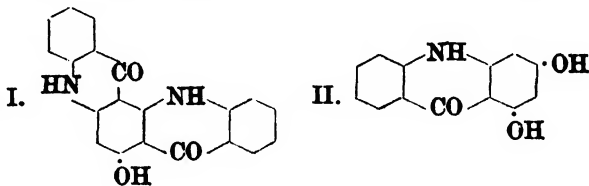
#### Chemisches Verhalten.

Anthranilsäure zerfällt bei 1-stdg. Erhitzen auf 205–210° vollständig in Kohlendioxyd und Anilin (FREITZSCHE, *A.* 39, 86; PAWLEWSKI, *B.* 37, 592). Dieselbe Zersetzung findet auch beim Erhitzen von Anthranilsäure unter stark vermindertem Druck statt (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, *B.* 35, 3476) sowie beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 300° (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, *C. r.* 136, 818; OECHSNER DE CONINCK, CHAUVENET, *C.* 1905 II, 117). Anthranilsäure liefert durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonomersäurelösung 2-Nitrosobenzoesäure (Bd. IX, S. 368) (BAMBERGER, ELGER, *B.* 36, 3651). Beim Behandeln von Anthranilsäure mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht Chloranil (Bd. VII, S. 636) (A. W. HORMANN, *A.* 52, 65), neben Trichlorchinon (WIDMANN, *A.* 198, 234, 237). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, *Am.* 35, 332. Anthranilsäure liefert bei der Einw. von Natrium in siedendem Isoamylalkohol Hexahydroanthranilsäure (S. 299), Hexahydrobenzoesäure und Pimelinsäure (EINHORN, WILLSTÄTTER, *B.* 26, 2914; 27, 331; EL, MEYENBERG, *B.* 27, 2467; EL, D. R. P. 82441; *Frül.* 4, 1317). Zerfällt beim Schütteln ihres Kupfersalzes mit Natriumamalgam und Wasser unter Temperaturerhöhung in Ammoniak und Benzoesäure (HÜBNER, PETERMANN, *A.* 149, 148). Löst sich mit Natriumamalgam in heißer salzsaurer Lösung recht glatt zu 2-Amino-benzylalkohol reduzieren (LANGGUTH, *B.* 38, 2064). Ebendieser entsteht auch ziemlich glatt bei der elektrolytischen Reduktion von Anthranilsäure in 15%iger Schwefelsäure (METTLER, *B.* 36, 1751). Bei Einw. von 2 Atom-Gew. Brom auf Anthranilsäure in Eisessig-Lösung erhält man 5-Brom-anthranilsäure (WHEELER, *Am. Soc.* 31, 568). Mit 4 Atom-Gew. Brom in Eisessig-Lösung erhält man 3,5-Dibrom-anthranilsäure (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1903; *Ph. Ch.* 66, 266; FREUNDLER, *C. r.* 149, 1137). 3,5-Dibrom-anthranilsäure bildet sich auch bei Behandlung von Anthranilsäure, gelöst in verd. Salzsäure, mit der berechneten Menge Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 25, 939). Leitet man nitrose Gase (aus Arsentrioxyd und konz. Salpetersäure) in eine kalte alkoholische Lösung von Anthranilsäure, so entsteht das Seminitrat der o-Diazobenzoesäure  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot NO_2 + O_2C \cdot C_6H_4 \cdot N_2$  (Syst. No. 2201) (GRIESS, *A.* 117, 39; *B.* 9, 1654; HAND, *A.* 234, 147). Behandelt man ein Gemisch von Anthranilsäurenitrat und verd. Salpetersäure unter Eiskühlung mit einem Überschuß von nitrosen Gasen, so erhält man das Nitrat der o-Diazobenzoesäure (GRIESS, *B.* 9, 1653). Über Bildung von Diazaminobenzol-dicarbonensäure-(2,2') (Syst. No. 2236) aus Anthranilsäure s. NIEMENTOWSKI, *C.* 1902 II, 938. Anthranilsäure liefert mit Phosphorpentachlorid in Petroläther die Verbindungen  $Cl_3OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (S. 364) und  $[Cl_3OC \cdot C_6H_4 \cdot NH]_2OP$ ,  $N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$  (S. 365) (UHLFELDER, *B.* 36, 1824). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure spaltet Anthranilsäure Kohlendioxyd ab (OECHSNER DE CONINCK, *C. r.* 136, 817). Konz. Jodwasserstoffsäure spaltet bei 220° in Anilin, Benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (KWISDA, *M.* 12, 427).

Durch Kochen von je 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure und Methyljodid bei Gegenwart von 1 Mol.-Gew. Ätkali in absol. Alkohol (FORTMANN, *J. pr.* [2] 47, 400; 55, 124) oder durch Kochen von je 1 Mol.-Gew. anthranilsäurem Kalium und Methyljodid in wäsr. Lösung (H. MEYER, *M.* 21, 930) oder von anthranilsäurem Natrium und Methyljodid in wäsr. Lösung (HOUBER, BRASSET, *B.* 39, 3235) entsteht N-Methyl-anthranilsäure (vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79409; *Frül.* 4, 1031; G. SCHULTZ, FLACHSLINDER, *C.* 1902 II, 448). Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Natronlauge und 2 Mol.-Gew. Methyljodid in Alkohol auf dem Wasserbad erhält man als Hauptprodukt N-Methyl-anthranilsäure, als Nebenprodukt N,N-Dimethyl-anthranilsäure (LAUTH, *Bl.* [3] 9, 970, 975; vgl. WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 406). SCHIMMEL & Co. (D. R. P. 122568; *C.* 1901 II, 381) erhielten durch

Kochen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Ätzkali oder Ätznatron und 2 Mol.-Gew. Methyljodid N-Methyl-anthranilsäure-methylester. Kocht man Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Ätznatron und 3 Mol.-Gew. Methyljodid in Alkohol, so erhält man ausschließlich N,N-Dimethyl-anthranilsäure (LAUTH, *Bl.* [3] 9, 971; *Wl., Ka.*, B. 87, 406). Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Brombenzol, Natriumcarbonat und Wasser in Gegenwart von feinverteiltem Kupfer im Druckrohr auf 160° (HOUBEN, BRASSERT, B. 39, 3238), besser durch Kochen von Anthranilsäure mit Brombenzol und Kaliumcarbonat in Gegenwart von Kupfer in Nitrobenzol (GOLDBERG, B. 39, 1691) oder in Gegenwart von Kupferchlorür in Isoamylalkohol (Go., ULLMANN, D. R. P. 173523; C. 1906 II, 931) oder in Gegenwart von Kupferjodür in Isoamylalkohol (Go., D. R. P. 187870; C. 1907 II, 1465) erhält man N-Phenyl-anthranilsäure. Anthranilsäure gibt beim Kochen mit Pentamethylendibromid in Methylalkohol N,N'-Pentamethylen-dianthranilsäure (SCHOLTZ, WASSERMANN, B. 40, 857). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. 1,4-Dibrom-benzol und 2 Mol.-Gew. Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Kupferchlorür und Kupfer in Isoamylalkohol auf 140—150° bildet sich N,N'-p-Phenylen-dianthranilsäure (S. 356) neben N-[4-Brom-phenyl]-anthranilsäure [4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2), S. 328] (UL., MAAG, B. 39, 1694; vgl. Go., UL., D. R. P. 173523). Bei  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen von 10 g Anthranilsäure mit einer Lösung von 20 g Ätzkali in ca. 200 cm Wasser und 14 g Chloroform entsteht in sehr geringer Ausbeute eine C-Formyl-anthranilsäure (?) [Amino-formyl-benzoesäure (?)], nachgewiesen als Semicarbazon (Syst. No. 1916) und als Phenylhydrazon (Syst. No. 2065) (ELLIOTT, *Soc.* 77, 213)<sup>1)</sup>.

Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, B. 32, 1215; D. R. P. 110386; C. 1900 II, 461; WALBAUM, *J. pr.* [2] 59, 352) oder mit Methylalkohol und Schwefelsäure (WA., *J. pr.* [2] 59, 352; H. MEYER, *M.* 25, 1202) erhält man Anthranilsäure-methylester. Beim Kochen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und Dimethylsulfat in Eisessig bildet sich N-Methyl-anthranilsäure (HOUBEN, BRASSERT, B. 39, 3234). Eben diese entsteht auch beim Schütteln äquimolekularer Mengen von anthranilsäurem Natrium in wäßr. Lösung und Dimethylsulfat unter Kühlung (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 87, 408; Hov., *Br.*, B. 39, 3234), während sich beim Kochen neben etwas N-Methyl-anthranilsäure reichlich N-Methyl-anthranilsäure-methylester bildet (Hov., *Br.*). Veresterung der Anthranilsäure durch äthylalkoholische Salzsäure: KAILAN, *M.* 27, 1000. Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit 2-Nitro-benzoesäure, Glycerin und konzentrierter Schwefelsäure entsteht Chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3257) (SCHLOSSER, SKRAUP, *M.* 2, 530; vgl. v. GEORGIEVIC, *M.* 12, 306). Beim Verschmelzen von Anthranilsäure mit Glycerin und Kaliumhydroxyd bei ca. 220° entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 111067; C. 1900 II, 549); bei 250—300° entsteht eine Leukoverbindung, die durch Einw. von Luft in Indigo übergeht (B. A. S. F., D. R. P. 105569; C. 1900 I, 381). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Phloroglucin erhält man das Chinacridinderivat der Formel I (Syst. No. 3636) (NIESEN-TOWSKI, B. 29, 78; BACZYŃSKI, *Nim.*, B. 52 [1919], 461) neben 1,3-Dioxy-acridon (Formel II) (Syst. No. 3240) und dessen Anil (BA., *Nim.*, B. 38, 3009; C. 1905 II, 1735).



Anthranilsäure reagiert mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Formaldehyd in alkoholisch-wäßriger Suspension unter Bildung von Methylendianthranilsäure  $\text{CH}_2(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$  (S. 332) (HELLER, D. R. P. 138393; C. 1903 I, 372; HE., FIESSLMANN, A. 324, 119). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Formaldehyd auf 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in wäßriger oder ätherischer Suspension

entsteht Anthranilsäureformalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 4278) (Bad. Anilin u. Sodaf.,

D. R. P. 155628, 158090, 158346; C. 1904 II, 1444; 1905 I, 416, 704; vgl. VILLIGER, B. 42, 3534). Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in Eisessig erhält man polymere Methylenanthranilsäure (S. 333) (HOUBEN, ARNOLD, B. 41, 1569). Bei Einw. von Acetaldehyd auf Anthranilsäure bildet sich Äthyliden-anthranilsäure (S. 333) (NIM., ORZECOWSKI, B. 28, 2811). Beim Erwärmen von salzsaurer Anthranilsäure mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3258) (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 943). Bei gelindem Erwärmen äquimolekularer Mengen von Önanthaldehyd und Anthranilsäure erhält man dimere Önanthylidenanthranilsäure; erhitzt man die Komponenten, bis beim Erkalten ein klares

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielten PASSERINI, BANTI (G. 68, 688) durch Einw. von Chloroform und alkoh. Kali auf Anthranilsäure bei 60° die N-Formyl-anthranilsäure (S. 336).

Glas resultiert, so entsteht monomere Önanthylidenanthranilsäure; unter nicht näher festgelegten Bedingungen kann man aus Önanthaldehyd und Anthranilsäure auch eine Verbindung  $C_{21}H_{20}O_4N_2$  (?) (S. 317) in sehr geringer Menge erhalten (NIE., OR., B. 28, 2816, 2822). Aus Anthranilsäure und Äthylvinylketon entsteht bei ca. 60° N-[β-Propionyl-äthyl]-anthranilsäure (S. 335) (BLAISE, MAIRE, Bl. [4] 8, 661). Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Cyclohexanon auf 120° Cyclohexylidenanthranilsäure (S. 334), beim Erhitzen auf 220° Tetrahydroacridon (Syst. No. 3185) (TIEDTKE, B. 42, 624). Beim mehrtägigen Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetophenon auf 120–130° entsteht in sehr geringer Menge 4-Oxy-2-phenyl-chinolin (Syst. No. 3118) (NIE., B. 27, 1396). Beim Eintragen von  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Anthranilsäure in eine heiße konzentrierte Lösung von 1 Mol.-Gew. Glyoxal-Natriumdisulfit erhält man Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) und [N-(2-Carboxy-phenyl)-glycin]-[2-carboxy-anilid]  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (S. 358) (HINSBERG, ROSENZWEIG, B. 27, 3254). Chinon (Bd. VII, S. 609) kondensiert sich mit Anthranilsäure in alkoh. Lösung zu N-Chinonyl-anthranilsäure (S. 335) und N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-dianthranilsäure (S. 357) (VILLE, ASTRE, C. r. 120, 685; ASTRE, Bl. [3] 15, 1025; vgl. SUCHANEK, J. pr. [2] 90 [1914], 479). Beim Kochen von Naphthochinon-(1.2) mit Anthranilsäure in Eisessig bildet sich 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[2-carboxy-anilid]-(4) (S. 336) (LAGODZINSKI, HARDINE, B. 27, 3072). Reaktion zwischen Anthranilsäure und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) s. S. 316. Anthranilsäure gibt beim Erwärmen mit Benzoin N-Desyl-anthranilsäure (S. 335) (WĘCOWICZ, B. 41, 4144).

Anthranilsäure gibt beim Erhitzen mit Ameisensäure N-Formyl-anthranilsäure (E. v. MEYER, BELLMANN, J. pr. [2] 33, 25). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Formamid auf 120–130° entsteht 4-Oxo-chinasolin-dihydrid (Syst. No. 3568) (NIE., J. pr. [2] 51, 564). Aus Anthranilsäure, Blausäure und Formaldehyd entsteht Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 117924; C. 1901 I, 486); Ausführungsformen der Reaktion s. im Artikel Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349). Durch Kochen von Anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid

erhält man „Acetyl-anthranil“  $C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot O \\ \diagup \\ N = C \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 4279) (BOGERT, SEIL, Am. Soc. 29,

529; MOHR, KÖHLER, B. 40, 998 Anm. 3; J. pr. [2] 80, 535), das bei Behandlung mit Wasser in N-Acetyl-anthranilsäure übergeht (JACKSON, B. 14, 886; BO., GOTTHELF, Am. Soc. 22, 534; BRENDT, HOR, B. 33, 29). N-Acetyl-anthranilsäure entsteht auch durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf Anthranilsäure in Benzol (KAUFMANN, B. 42, 3482) oder durch Schütteln des Natriumsalzes der Anthranilsäure in wäBr. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Höchster Farb., D. R. P. 129000; C. 1902 I, 686; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, Bl. [3] 33, 786) oder durch Einw. von Acetylchlorid auf anthranilsaures Silber (WHEELER, BARNES, Am. 20, 222). Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetonitril im Druckrohr auf 200° bis 210° entsteht 4-Oxo-2-methyl-chinasolindihydrid (Syst. No. 3568) (BO., GOTTHELF, Am. Soc. 22, 131, 528). Beim Kochen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Chloressigsäure mit Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 56273; Frdl. 3, 281) unter Zusatz von etwas Soda (HEUMANN, B. 23, 3433), besser durch Einw. der Natriumsalze beider Säuren auf einander in wäBr. Lösung bei gelinder Wärme (B. A. S. F., D. R. P. 127178; C. 1902 I, 151) entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure. Dieselbe Verbindung erhält man auch bei Verwendung eines mäßigen Überschusses von Chloressigsäure und Soda beim Kochen in wäBr. Lösung (MAUTNER, SUIDA, M. 9, 728), neben Anthranilsäure-N.N-diessigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 127178). Letztere Verbindung entsteht ausschließlich, wenn man 2–3 Mol.-Gew. Chloressigsäure auf 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in neutraler wäBriger Lösung einwirken läßt (VORLÄNDER, MUMMEN, B. 33, 3182). Thioessigsäure reagiert mit Anthranilsäure unter Bildung von N-Acetyl-anthranilsäure (PAWLEWSKI, B. 31, 663). Benzoylchlorid liefert mit Anthranilsäure in gelinder Wärme N-Benzoyl-anthranilsäure (BRÜCKNER, PINI, A. 205, 132). In Pyridinlösung liefert Anthranilsäure mit Benzoylchlorid in der Kälte „Benzoyl-anthranil“

$C_6H_5 \begin{matrix} \text{CO} \cdot O \\ \diagup \\ N = C \cdot C_6H_5 \end{matrix}$  (Syst. No. 4283) (HELLER, FIESSSELMANN, A. 324, 134). Erhitzt man

2-chlor-benzoesaures und anthranilsaures Kalium mit Wasser unter Zusatz von etwas Kupfer oder Kupferas in Autoklaven auf 115–120° (Höchster Farb., D. R. P. 148179; C. 1904 I, 413; vgl. ULLMANN, A. 355, 353) oder kocht man 2-chlor-benzoesaures Kalium und Anthranilsäure unter Zusatz von Soda und etwas Kupfer in Isomylalkohol (ULL.), so erhält man Diphenylamin-dicarbon-säure-(2.2'). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Thiobenzamid auf 160–162° entsteht 4-Oxo-2-phenyl-chinasolindihydrid (Syst. No. 3572) (PAWLEWSKI, B. 36, 2384). Bei längerem Erhitzen von Anthranilsäure mit Phenylessigsäure oder ihrem Äthylester entsteht etwas 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-benzyl-chinasolindihydrid (Syst. No. 3572) (NIEMENTOWSKI, C. 1902 II, 122; N., Privatmitteilung). Beim Erhitzen gleicher Teile Anthranilsäure und entwässelter Oxalsäure auf 115–135°, zuletzt auf 145–150° bildet sich Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (S. 342) (KRETSCHY, M. 5, 30). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure auf 140° bis 150° erhält man Oxanilid-dicarbon-säure-(2.2'), neben Oxanilsäure-äthylester-carbonsäure-(2)



(MAUTHNER, SUIDA, *M.* 9, 741, 743). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine kalte konzentrierte wäßrige Lösung von Anthranilsäure entsteht 4-Oxo-2-cyan-chinazolidindihydrid (Syst. No. 3696) (GRIESS, *B.* 11, 1886). Läßt man eine mit Dicyan gesättigte alkoholische Lösung von Anthranilsäure ca. 8 Tage stehen, so resultiert 2-Äthoxy-4-oxo-chinazolidindihydrid (Syst. No. 3635) (GRIESS, *B.* 2, 415; 11, 1888). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Malonsäure-diäthylester mit 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure erhält man N,N'-Malonyl-di-anthranilsäure (S. 344) (v. POLLACK, *M.* 26, 328). NIEMENTOWSKI (*C.* 1902 II, 122 und Privatmitteilung) erhielt unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen bei dieser Kondensation die Verbindung  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \text{N} : \text{C} \end{array} \right] \text{CH}_2$  (Syst. No. 4146), während beim

Erhitzen äquimolekularer Mengen der Komponenten 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-[carboxymethyl]-chinazolidindihydrid (Syst. No. 3696) entstand. Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) reagiert mit Anthranilsäure in heißem Chloroform unter Bildung von Succininsäure-carbonsäure-(2) (S. 344) (AUWERS, *A.* 292, 191). Beim Erhitzen von 1 Tl. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) mit  $\frac{3}{4}$  Tln. Anthranilsäure bildet sich Phthalylanthranilsäure  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 3214) (GABRIEL, *B.* 11, 2261).

Anthranilsäure bindet bei wechselweiser Behandlung mit Kalkmilch und Kohlendioxyd letzteres (SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 432). Anthranilsäure liefert mit der äquimolekularen Menge Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) in der Kälte N-Carbäthoxy-anthranilsäure (Isatosäure-exo-äthylester) (S. 345), beim Kochen mit überschüssigem Chlorameisensäure-äthylester Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) (NIEMENTOWSKI, ROZAŃSKI, *B.* 22, 1673, 1674). Dieses entsteht auch bei der Einw. von Phosgen auf die wäßr. Lösung von anthranilsaurem Natrium (E. ERDMANN, *B.* 32, 2164; D. R. P. 110577; *C.* 1900 II, 506). Dampft man die wäßr. Lösung von Anthranilsäure und Kaliumcyanat auf dem Wasserbad ein, so bildet sich 2-Ureido-benzoesäure (S. 345) (GABRIEL, COLMAN, *B.* 38, 3561; vgl. GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 371). Beim Schütteln von anthranilsaurem Natrium in wäßr. Lösung mit der äquimolekularen Menge Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) erhält man 2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure (PAAL, *B.* 27, 977). Bei direkter Einw. von mehr als 2 Tln. Phenylisocyanat auf 1 Tl. Anthranilsäure entsteht N,N'-Diphenyl-N-[2-amino-benzoyl]-harnstoff(?) (S. 321) (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 292). Kohlensäure-diäthylester-imid (Bd. III, S. 37) reagiert mit salzsaurer Anthranilsäure unter Bildung von O-Äthyl-N,N'-bis-[2-carboxy-phenyl]-isoharnstoff  $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 347) (SANDMEYER, *B.* 19, 2656). Anthranilsäure gibt mit Bromcyan (Bd. III, S. 39) in heißer wäßriger Lösung N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 345) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 8, 30). Beim Verschmelzen von Harnstoff (Bd. III, S. 42) mit Anthranilsäure entsteht 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 371). Anthranilsäure gibt mit der äquimolekularen Menge Phenylharnstoff (Bd. XII, S. 346) bei ca. 180–200° 3-Phenyl-2,4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAWLEWSKI, *B.* 38, 131; KUNCKELL, *B.* 43 [1910], 1237). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen von 8-Methyl-isothioharnstoff (Bd. III, S. 192) und Anthranilsäure in wäßr. Lösung erhält man N-Guanyl-anthranilsäure (S. 345) (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 491). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Allylthioharnstoff (Bd. IV, S. 211) auf 170–180° entsteht 3-Allyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAW., *B.* 39, 1733). Analog entsteht mit Phenylthioharnstoff (Bd. XII, S. 388) 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAW., *B.* 38, 131). Durch Erhitzen von Allylsenföhl (Bd. IV, S. 214) mit Anthranilsäure bis auf 180° entsteht 1-Allyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (PAW., *B.* 39, 1734; vgl. Rossi, *G.* 57 [1927], 625). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) auf 1 Mol.-Gew. eines Alkalisalzes der Anthranilsäure in verd. Alkohol und Sättigen der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kohlendioxyd erhält man 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (Mc Coy, *B.* 30, 1688; *Am.* 21, 146). Fällt man die Lösung statt mit Kohlendioxyd mit Salzsäure, so erhält man 2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure (S. 346) (Mc Coy, *Am.* 21, 147). Beim Verschmelzen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Guanidincarbonat (Bd. III, S. 86) entsteht 4-Oxo-2-imino-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (KUNCKELL, *B.* 38, 1214; LEDEBER, Dissertation [Rostock 1906], 22, 63). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Glykolsäure (Bd. III, S. 228) bildet sich N-Glykoyl-anthranilsäure (S. 354) (Höchstes Farbw., D. R. P. 153576; *C.* 1904 II, 678). Einw. von Glyoxylsäure auf Anthranilsäure: BÖRRINGER, *Ar.* 233, 203. Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in Toluol oder bei der Kondensation in wäßr. Lösung bildet sich N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin (S. 355) (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 1191). Beim Kochen von Anthranilsäure mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung entsteht 2-Phenyl-chinolin-dicarbonsäure-(4,8) (Syst. No. 3297) (DÖBNER, FETTBACH, *A.* 281, 2). Bei vorsichtigem Erhitzen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und Acetessigester (Bd. III, S. 632) entsteht N-Acetoacetyl-anthranilsäure (S. 355) (PELLIZZARI, *G.* 21, 345). Erhitzt man 50 g Anthranilsäure (1 Mol.-Gew.) mit 70 g Acetessigester (ca.  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) 40 Stdn. auf ca. 130° und weitere 40 Stunden auf ca. 160°, so erhält



man als Hauptprodukt eine Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2N_2$  (S. 317), neben 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3341) (NIEDEMTOWSKI, B. 27, 1395, 1398). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Acetylacetessigester (Bd. III, S. 691) entsteht nur eine Verbindung  $C_{22}H_{16}O_2N_2$  (S. 317) (NIE., B. 27, 1402). Anthranilsäure liefert beim Erhitzen mit Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) die Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$  (Syst. No. 4298)

(SPALLINO, G. 37 II, 154). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Benzoylessigsäureäthylester (Bd. X, S. 674) entstehen je nach den Reaktionsbedingungen 4-Oxy-2-phenyl-chinolin-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 3344), eine Verbindung  $C_{22}H_{20}O_2N_2$  (S. 317), 1.3.5-Triphenyl-benzol, 2-Oxy-4-anilino-chinolin (Syst. No. 3423) und andere Produkte (NIE., B. 38, 2045; B. 40, 4285). Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Phthalonsäure (Bd. X, S. 857) über 200° erhält man die Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CH}=\text{N} \\ \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} C_6H_4$  (Syst. No. 4298) und Phthalylanthranilsäure  $C_6H_4(CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3214) (SPALLINO, G. 37 II, 152).

Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit der äquimolekularen Menge Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) in Xylol entsteht N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure (S. 360) (PAW., B. 38, 1683). Beim Schütteln von Anthranilsäure in alkal. Lösung mit Benzolsulfochlorid erhält man N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure und Dibenzolsulfonyldianthranilid

$C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N - C_6H_4 - CO$   
 $CO - C_6H_4 - N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3595) (SCHROETER, B. 40, 1615; SCHR.,

ENSLER, A. 367, 104). Erwärmen von Anthranilsäure mit dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) in verd. Alkohol liefert N-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-anthranilsäure (S. 335) (LAGODZINSKI, HARDING, B. 27, 3073). Reaktion zwischen Anthranilsäure und Naphthochinon-(1.2) s. S. 314.

Durch Kochen von Anthranilsäure mit 4-Brom-anilin und Kaliumcarbonat in Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupferchlorür erhält man 4'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; C. 1906 II, 931). Beim Stehen äquimolekularer Mengen von MICHLEERS Hydrol (Bd. XIII, S. 698) und Anthranilsäure in alkoh. Lösung bildet sich N-[2-Carboxy-phenyl]-leukauramin (S. 357) (MÖHLAU, HEINZE, B. 35, 373). Anthranilsäure gibt mit der äquimolekularen Menge 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Benzol ein rotes Additionsprodukt (S. 317) (charakteristische Reaktion) (PAWLEWSKI, B. 41, 2353). Beim Erwärmen von anthranilsäurem Natrium mit salzsaurem Glycinnitril (Bd. IV, S. 344) in wäßr. Lösung bildet sich Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 142559; C. 1903 II, 82). — Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf salzsaure Anthranilsäure in Gegenwart von Natriumacetat entsteht Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2236) (MEHNER, J. pr. [2] 63, 271).

Reaktion zwischen Anthranilsäure und Bernsteinsäureanhydrid sowie Phthalsäureanhydrid s. S. 315. Reaktion zwischen Anthranilsäure und Paraldehyd s. S. 313. Beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Phthalimid (Syst. No. 3207) auf 180—190° entsteht eine Verbindung  $C_{21}H_{14}O_2N_2$  (s. bei Phthalimid, Syst. No. 3207) (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 26). Kondensation von Anthranilsäure mit Galloeyaninfarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 166679; C. 1906 I, 620.

#### Biocchemisches Verhalten.

Anthranilsäure besitzt süßen Geschmack (FRITZSCHE, A. 39, 84). Anthranilsäure passiert den Tierkörper unverändert (HILDEBRANDT, B. Ph. P. 3, 371). Physiologische Wirkung bei Kalt- und Warmblütern: SCHIMMEL & Co., C. 1903 I, 1087; HIL.

#### Verwendung.

Anthranilsäure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen; vgl. darüber: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 86314; *Frül.* 3, 614, 617, 620; 4, 795; Höchster Farbw., D. R. P. 141257; C. 1903 I, 1108; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151279; C. 1904 I, 1430. — Vgl. ferner die Artikel Anthranilsäure-methylester (S. 317) und Phenylglycino-carbonsäure (S. 348)

#### Analytisches.

Farbreaktionen der Anthranilsäure: OXENSHAW DE CONING, C. r. 114, 1275. Nachweis von Anthranilsäure durch den Geruch des beim Erhitzen der Säure oder ihrer Salze mit überschüssigem Kaliummethylsulfat entstehenden Methylesters: CASTELLANA, G. 36 I, 108. Nachweis durch Bildung eines roten Farbstoffs durch Diazotieren und Kuppeln mit  $\beta$ -Naphthol: ANSCHÜTZ, SCHMIDT, B. 35, 3469; HESSE, B. 36, 1466. Identifizierung der Anthranilsäure durch Überführung in „Acetylanthranil“ (Syst. No. 4279) mittels Essigsäureanhydrids: MOHR, KÖHLER, B. 40, 998 Anm. 3; J. pr. [2] 80, 535.

*Additionelle Verbindung der Anthranilsäure.*

Verbindung mit 4-Dimethylamino-benzaldehyd  $C_{16}H_{16}O_2N_2 = C_7H_7O_2N + (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHO$ . B. Aus Anthranilsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in Benzol (PAWLEWSKI, B. 41, 2353). — Zinnoberrote Nadeln (aus Benzol). F: 180—182°. Zerfällt beim Umkrystallisieren aus Wasser oder Alkohol, sowie bei der Einw. von Ammoniak, Soda, Kalilauge oder Säuren. Gibt bei der Einw. von Acetanhydrid N-Acetyl-anthranilsäure.

*Salze der Anthranilsäure.*

$Cu(C_7H_5O_2N)_2$ . Blaßblaugrün, mikrokristallinisch. Unlöslich in kaltem Wasser (HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 137). —  $AgC_7H_5O_2N$ . Nadeln. In siedendem Wasser löslich (HÜ., PR.). —  $Ba(C_7H_5O_2N)_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (HÜ., PR.). —  $Pb(C_7H_5O_2N)_2$ . Krystallinisch. Leicht löslich in warmem Wasser und Alkohol (HÜ., PR.).

$C_7H_5O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 191° (HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 139), 193—194° (ZERS.) (E. FISCHER, B. 29, 2063). —  $2C_7H_5O_2N + H_2SO_4 + H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol) (HÜ., PR.). —  $2C_7H_5O_2N + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Verliert bei 125° das Krystallwasser und schmilzt bei 188° (HÜ., PR.). —  $C_7H_5O_2N + HNO_3$ . Prismen. In siedendem Alkohol leicht löslich (KUBEL, A. 102, 237). —  $C_7H_5O_2N + H_3PO_4$ . Körnige Krystalle. Wird durch Kochen mit Wasser in seine Komponenten zerlegt (RAIKOW, SCHTARBAKOW, Ch. Z. 25, 262). — Oxalat  $2C_7H_5O_2N + C_2H_2O_4$ . Schuppen (KU.). — Pikrate.  $2C_7H_5O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Rote wasserfreie Krystalle oder gelbe Nadeln mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (SUIDA, B. 41, 1910). —  $C_7H_5O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Gelblichbraune Prismen (S.).

*Umwandlungsprodukte unbekannter Konstitution aus Anthranilsäure.*

Polymere Methylenanthranilsäure  $(C_7H_5O_2N)_x$  s. S. 333.

Verbindung  $C_{21}H_{20}O_4N_2$  (?). B. Entsteht in geringer Menge neben anderen Produkten beim Erwärmen von Anthranilsäure und Onanthaldehyd unter nicht näher festgelegten Bedingungen (NIEKMENTOWSKI, ORZECZOWSKI, B. 28, 2811, 2822). — Strohgelbe Nadeln. F: 243°. Unlöslich in Wasser, Mineralsäuren und Alkalien, sehr wenig löslich in den üblichen organischen Solvenzien.

Verbindung  $C_{22}H_{18}O_4N_2$ . B. Man erhitzt 50 g Anthranilsäure mit 70 g Acetessigester (Bd. III, S. 632) 40 Stunden auf ca. 130° und weitere 40 Stunden auf ca. 160° (NIE., B. 27, 1399). — Nadeln (aus Eisessig oder Isoamylalkohol). Schmilzt bei 335° unter Schwärzung. Unlöslich. Wird durch Kochen mit Säuren und Alkalien nicht verändert. —  $Na_2C_{22}H_{14}O_4N_2 + 9H_2O$ . Blätter.

Verbindung  $C_{26}H_{24}O_4N_2$ . B. Bei ca. 100-stdg. Erhitzen von 26 g Anthranilsäure mit 34 g Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) auf 135—175° (NIE., B. 27, 1402). — Gelbe Nadeln. F: 286°. Löslich in Eisessig, sehr schwer löslich in siedendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Äther und Wasser; löslich in Alkalien.

Verbindung  $C_{27}H_{20}O_4N_2$ . B. Entstand einmal in sehr geringer Menge bei 50-stdg. Erhitzen von 192 g Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) mit 137 g Anthranilsäure auf 140—150°, neben anderen Verbindungen (NIE., B. 38, 2045). — Blaßgelbe verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 308°. Unlöslich in Wasser, Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, Benzol, etwas leichter in Aceton, ziemlich in siedendem Eisessig; unlöslich in verd. Mineralsäuren, in konz. Salzsäure und in Ammoniak, löslich in Alkalilösungen.

*Funktionelle Derivate der Anthranilsäure.*

*1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.*

2-Amino-benzoesäure-methylester, Anthranilsäure-methylester  $C_7H_7O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . V. und B. Kommt in den Jasminblüten in Form einer komplizierten Verbindung vor, welche bei der Entleerung und bei der Dampfdestillation den Ester abspaltet (HESSE, Ch. I. 25, 1; B. 37, 1457) und findet sich deshalb in dem so gewonnenen Jasminblütenöl (HESSE, B. 33, 2616; 33, 1590; 34, 291, 2916; E. ERDMANN, B. 34, 2281; 35, 27). Findet sich im Orangenblütenöl (Nerolid) (SCHIMMEL & Co., O. 1899 I, 1043; WALBAUM, J. pr. [2] 59, 350; E. ER., H. ER., B. 32, 1213; 34, 2283) zu 0,6% (HESSE, ZEITSCHM., J. pr. [2] 64, 250; 66, 505), im Orangenblütenwasseröl zu 11,1—16% (HESSE, Z., J. pr. [2] 64, 250; 66, 506), im Orangenblütenpomadenöl zu 9,2% (HESSE, Z., J. pr. [2] 64, 256), im Orangenblütenextraktöl zu 6,5—7,6% (HESSE, Z., J. pr. [2] 64, 250; 66, 513). Im süßen Orangeschalöl (SCH. & Co., O. 1900 I, 906). Im Bergamottblätteröl (GULLI, O. 1902 II, 1207). Im Tuberosenöl (HESSE, B. 36, 1465). Im Gardeniaöl (PARONE, O. 1902 II, 703). — Anthranilsäuremethylester entsteht bei der Reduktion von 2-Nitroso-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 369) (HALLER, B. 39, 2339). Aus 2-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 372) mit

Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von Alkohol (E. ER., H. ER., D. R. P. 120120; C. 1901 I, 1126). Durch Kochen von Anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (WALBAUM, *J. pr.* [2] 59, 352; E. ER., H. ER., B. 32, 1215; D. R. P. 110386; C. 1900 II, 461). Aus N-Acetyl-anthranilsäure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure oder aus N-acetyl-anthranilsäurem Silber durch Kochen mit Methyljodid und Entacetylierung des entstandenen Esters durch Kochen mit Salzsäure (E. ER., H. ER., D. R. P. 113942; C. 1900 II, 831). Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit Methylalkohol im Druckrohr auf 130–150° (G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 374; E. ER., B. 32, 2169; FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 883). Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 25 g Isatosäureanhydrid mit der Lösung von 3,5 g Natrium in 100 ccm absol. Methylalkohol und Einw. von Wasser auf das erhaltene Natriumsalz des N-Carboxy-anthranilsäuremethylesters (BREDDT, HOF, B. 33, 28). — *Darst.* Man sättigt eine Lösung von 1 Tl. Anthranilsäure in 5 Vol.-Tln. Methylalkohol mit Chlorwasserstoff, erwärmt 1 Stunde im Wasserbad, destilliert den Methylalkohol ab und übersättigt mit Soda (E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). Man läßt 3,5 kg Methylalkohol zu einer Lösung von 13,7 kg Anthranilsäure in der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure fließen, erwärmt kurze Zeit im Wasserbade und gießt auf die berechnete Menge Krystallsoda (H. MEYER, *M.* 25, 1202).

Flächenreiche Krystalle. Besitzt einen charakteristischen, in der Verdünnung orangeblütenähnlichen Geruch (W.; E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). F: 24–25° (W.), 23,5° (E. ER., H. ER., D. R. P. 110386).  $Kp_{10}$ : 135,5° (BREDDT, HOF);  $Kp_{14}$ : 132° (W.);  $Kp_{16}$ : 126,2–126,8° (O. SCHMIDT, B. 36, 2476; *Ph. Ch.* 56, 521). Flüchtig mit Wasserdampf (G. SCHMIDT).  $D_{20}^{20}$ : 1,163 (E. ER., H. ER., D. R. P. 110386);  $D_{15}^{15}$ : 1,16822 (O. SCHMIDT);  $D_{15}^{15}$ : 1,168 (W.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich wenig in Wasser (W.; E. ER., H. ER., D. R. P. 110386). Die Lösungen in Alkohol, Äther, äther. Ölen fluorescieren blau (W.; E. ER., H. ER., D. R. P. 110386).  $n_D^{20}$ : 1,58435 (O. SCHMIDT). Mol.-Ref.: O. SCHMIDT; vgl. BRÜHL, *Ph. Ch.* 59, 510. Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,7 \times 10^{-12}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, C. 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 579, 598). — Liefert durch Oxydation mit neutralisierter Sulfomonopersäurelösung 2-Nitroso-benzoesäure-methylester (BAMBERGER, ELGER, B. 36, 3651). Zerfällt beim Erhitzen mit bei 200° entwässelter, sirupöser Phosphorsäure leicht in Kohlendioxyd, Anilin und Dimethyläther (RAIKOW, TISCHKOW, *Ch. Z.* 29, 1269). Anthranilsäure-methylester kondensiert sich mit Formaldehyd zu N,N'-Methylen-di-anthranilsäure-dimethylester (S. 332) (MEHNER, *J. pr.* [2] 63, 244; vgl. H. ER., *J. pr.* [2] 63, 387, 570; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; C. 1902 II, 1351; ME., *J. pr.* [2] 65, 533). Acetaldehyd liefert mit Anthranilsäure-methylester in Äther. Lösung N,N'-Äthyliden-di-anthranilsäure-dimethylester (S. 333); bei Gegenwart von Salzsäure reagiert Acetaldehyd mit Anthranilsäure-methylester unter Bildung von  $\beta$ -[2-Carbomethoxy-anilino]-butyraldehyd-[2-carbomethoxy-anil] (S. 357) (ME., *J. pr.* [2] 63, 258, 261). Anthranilsäure-methylester liefert beim Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure im Druckrohr auf 130° N-Formyl-anthranilsäure-methylester (S. 336) (ME., *J. pr.* [2] 64, 81). Bei der Reaktion zwischen Anthranilsäure-methylester mit Ameisensäure-äthylester und Natrium entsteht N-Formyl-anthranilsäure-äthylester, neben N-Formyl-anthranilsäure-methylester (ME., *J. pr.* [2] 64, 72, 80; vgl. H. ER., *J. pr.* [2] 63, 386). Anthranilsäure-methylester liefert mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-anthranilsäure-methylester (ME., *J. pr.* [2] 64, 83). Durch Einw. von Essigsäure und Natrium auf Anthranilsäure-methylester und Behandlung des Reaktionsproduktes mit verd. Salzsäure erhält man 2,4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) und N,N-Diacetyl-anthranilsäure-methylester (H. ER., B. 32, 3570). Anthranilsäure-methylester reagiert mit Chlorameisensäure-methylester (Bd. III, S. 9) unter Bildung von Isatosäure-dimethylester (S. 346) (E. ER., B. 32, 2174). Zur Einw. von Schwefelkohlenstoff und Wasserstoffsuperoxyd auf Anthranilsäure-methylester vgl. v. BRAUN, BESCHKE, B. 39, 4377. Anthranilsäure-methylester liefert beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylsenföl auf dem Wasserbade 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolin-tetrahydrid (Syst. No. 3591) (FREUNDLER, *Bl.* [3] 31, 882). Anthranilsäure-methylester reagiert mit Benzoldiazoniumnitrat in Pyridinlösung unter Bildung von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-methylester (Syst. No. 2236) (ME., *J. pr.* [2] 63, 265).

Anthranilsäure-methylester findet Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumenparfüms (H. ER., E. ER., D. R. P. 122290; C. 1901 II, 800). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 154871; C. 1904 II, 1079.

Anthranilsäure-methylester färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan orange (E. ER., H. ER., B. 32, 1215). Zum Nachweis von Anthranilsäure-methylester in äther. Ölen versetzt man die äther. Lösung des Öles bei höchstens 0° tropfenweise mit einer Mischung von konz. Schwefelsäure und Äther; der Ester scheidet sich als Sulfat aus (HESSE, B. 32, 2616; HESSE, ZETTSCHM., B. 34, 297). Quantitative Bestimmung des in dem gefällten Sulfat vorhandenen Anthranilsäure-methylesters durch Titration, Verseifung und nochmalige Titration: HESSE, Z., B. 34, 297; 35, 2355; *J. pr.* [2] 64, 246 Anm. Quantitative Bestimmung von Anthranilsäure-methylester durch Titration von  $\beta$ -Naphthol-Lösung mit dem diazotierten

Ester: E. ER., B. 35, 24; vgl. HESSE, Z., B. 35, 2355. Auch die Überführung von Anthranilsäure-methylester in 4-Oxo-2-thion-3-phenyl-chinazolintetrahydrid durch Erhitzen mit Phenylsenföhl kann zur quantitativen Bestimmung dienen (FREUNDLER, Bl. [3] 31, 883).

$C_8H_7O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 178° (Zers.) (E. ER., H. ER., B. 32, 1215), 178—179° (HESSE, Z., B. 34, 300), 181° (ME., J. pr. [2] 63, 578). Leicht löslich in Wasser; wird von viel Wasser zerlegt (E. ER., H. ER., B. 32, 1215). —  $C_8H_7O_2N + H_2SO_4$ . Krystallinisch. Löslich in Wasser, unlöslich in Äther (HESSE, Z., B. 34, 297). — Formiat  $C_8H_7O_2N + CH_3O_2$ . Nadeln (aus Ligroin). F: 58°; in Wasser und Alkohol ziemlich löslich (ME., J. pr. [2] 64, 81). — Pikrat  $C_8H_7O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. F: 103,5—104°; ziemlich löslich in Alkohol (FREUNDLER, Bl. [3] 31, 882). —  $2C_8H_7O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E. ER., H. ER., B. 32, 1215).

**2-Amino-benzoesäure-äthylester, Anthranilsäure-äthylester**  $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Veresterung von Anthranilsäure mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der Wärme (BAMBERGER, v. GOLDBERGER, A. 305, 362). Beim Behandeln von Isatosäureanhydrid  $C_8H_4$   $\begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit Alkohol und Chlorwasserstoff in der

Wärme (KOLBE, J. pr. [2] 30, 474). Aus Phthalimid (Syst. No. 3207) in alkalisch-alkoholischer Lösung durch Einw. von Natriumhypochlorit (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 139218; C. 1903 I, 745). — Krystallmasse. Besitzt nur schwachen Geruch (E. ERDMANN, H. ERDMANN, B. 32, 1216). F: 13°;  $Kp_{13,5}$ : 136—137° (E. E., H. E.);  $Kp_{14}$ : 137,5—138° (O. SCHMIDT, B. 36, 2476; Ph. Ch. 58, 521); Kp: 266—268° (FRÄNKEL, SPIRO, B. 28, 1686).  $D_{20}^{25}$ : 1,1219 (KAUFFMANN, Ph. Ch. 55, 556);  $D_{20}^{25}$ : 1,1174 (O. SCHM., Ph. Ch. 58, 526);  $D_{20}^{25}$ : 1,11792 (O. SCHM., B. 36, 2476).  $n_D^{25}$ : 1,55719;  $n_D^{25}$ : 1,56455 (O. SCHM., Ph. Ch. 58, 525);  $n_D^{25}$ : 1,56487 (O. SCHM., B. 36, 2476).  $n_D^{25}$ : 1,60956 (O. SCHM., Ph. Ch. 58, 527). Mol.-Refr. und -Dispersion: O. SCHM., B. 36, 2476; Ph. Ch. 58, 525, 527; vgl. BRÜHL, Ph. Ch. 59, 510. Fluoresciert in alkoh. Lösung violett (KAU.). Magnetooptisches Verhalten: KAU. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,5 \times 10^{-12}$  (CUMMING, C. 1906 II, 1008; Ph. Ch. 57, 579, 598). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, M. 27, 1006. — Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 154871; C. 1904 II, 1079. —  $C_8H_9O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 170°; sublimiert nicht ganz unzersetzt; unlöslich in Äther, wenig löslich in kaltem Alkohol; gibt an Wasser alle Salzsäure ab (KOLBE, J. pr. [2] 30, 474).

**2-Amino-benzoesäure-isobutylester, Anthranilsäure-isobutylester**  $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) durch Erwärmen mit der Lösung von Natrium in Isobutylalkohol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BREDT, HOF, B. 33, 29). — Flüssig. Fast geruchlos.  $Kp_{13,5}$ : 156—157°.

**2-Amino-benzoesäure-[d-amy]-ester, Anthranilsäure-[d-amy]-ester**  $C_{13}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt 10 g Anthranilsäure mit ca. 70 g linksdrehendem Amylalkohol unter Einleiten von Chlorwasserstoff (GUYE, BABEL, Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 7, 31; C. 1899 I, 467). —  $Kp_{41}$ : 192—194°;  $D_{20}^{25}$ : 1,047;  $n_D^{25}$ : 1,5364 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung):  $[\alpha]_D^{25}$ : +7,80°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +6,51° (G., Bl. [3] 25, 550).

**2-Amino-benzoesäure-isoamylester, Anthranilsäure-isoamylester**  $C_{15}H_{19}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . B. Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) durch Erwärmen mit der Lösung von Natrium in Isoamylalkohol und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser (BREDT, HOF, B. 33, 29). — Flüssig. Fast geruchlos.  $Kp_{13,5}$ : 169—170° (B., H.). Kp: 294° (GOLDSCHMIDT, Ch. Z. 25, 793).

**2-Amino-benzoesäure-phenylester, Anthranilsäure-phenylester**  $C_{13}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 1 Th. Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit  $1\frac{1}{2}$  Th. Phenol auf 180° (G. SCHMIDT, J. pr. [2] 36, 377). — Nadeln (aus Alkohol). F: 70°. Schwer flüchtig mit Wasserdampf. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

**2-Amino-benzoesäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Anthranilsäure-[2-oxy-phenyl]-ester, Brenscatechin-mono-[2-amino-benzoat]**  $C_{13}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und Brenscatechin auf 120—140° (v. MEYER, BELLMANN, J. pr. [2] 33, 22). — Nadeln (aus Wasser). F: 136°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Reduziert Silberlösung.

**2-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Anthranilsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[2-amino-benzoat]**  $C_{17}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . B. Durch Reduktion von Eugenol-[2-nitro-benzoat]

(Bd. IX, S. 373) in Alkohol mit stark saurer Zinnchlorürlösung (RIEDEL, D. R. P. 189333; C. 1906 I, 185). — Gelblichweiße Platten (aus Eisessig). F: 98—99°. Leicht löslich in Essigester, Aceton, Äther, Benzol, heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin mit blauer Fluorescenz.

**2-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester, Anthranilsäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus 2-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 373) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Höchst. Farbw., D. R. P. 170587; C. 1906 II, 471). Aus Azobenzol-dicarbonsäure-(2,2')-bis- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester, erhalten aus Azobenzol-dicarbonsäure-(2,2')-di-alkylestern durch Erhitzen mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol, durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (H. F., D. R. P. 172301; C. 1906 II, 472). — Öl. —  $C_{13}H_{20}O_2N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 125—126° (H. F., D. R. P. 172301), 125—127° (H. F., D. R. P. 170587). Sehr leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 170587).

**2-Amino-benzamid, Anthranilsäure-amid**  $C_7H_7ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von Isatosäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-O \\ \diagdown \quad \diagup \\ NH-CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit Ammoniak (KOLBE, J. pr. [2] 30, 475). Aus 2-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 374) bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salmiak oder mit Schwefelammonium (REISEB, GRUBE, B. 42, 3712). — Blätter (aus Chloroform). F: 108°; destilliert unter schwacher Zersetzung gegen 300° (Ko.). Reichlich löslich in Alkohol und in heißem Wasser, schwer in Äther, kaum löslich in Benzol (Ko.). Wird von Natronlauge langsam, sehr leicht von Salzsäure verseift (Ko.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, Am. 21, 328. — Anthranilsäure-amid liefert mit Sulfurylchlorid 3,5-Dichlor-anthranilsäure-amid (S. 367) (FRANKE, J. pr. [2] 44, 432).

Liefert mit salpetriger Säure das Oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-NH \\ \diagdown \quad \diagup \\ N=N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3876) (WEDDIGE, FINGER, J. pr. [2] 35, 262; FI., J. pr. [2] 37, 432). Mit Ameisensäure entstehen N-Formyl-anthranilsäure-amid (S. 336) und [N,N'-Oxymethylen-di-anthranilsäure]-diamid  $HO \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$  (S. 337) (KNAPE, J. pr. [2] 43, 213, 217). Anthranilsäure-amid bildet Additionsprodukte mit Oxalsäureestern (KN., J. pr. [2] 43, 230, 231). Gibt mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) [N-Carbäthoxy-anthranilsäure]-amid (S. 346) (ABT, J. pr. [2] 39, 142).

Verbindung mit Oxalsäuredimethylester  $2C_7H_7ON_2 + C_2O_4(CH_3)_2$ . B. Durch Mischen konzentrierter alkoholischer Lösungen von Anthranilsäure-amid und Oxalsäuredimethylester (KNAPE, J. pr. [2] 43, 231). — Nadelchen. Schmilzt allmählich zwischen 80—90°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Verbindung mit Oxalsäurediäthylester  $2C_7H_7ON_2 + C_2O_4(C_2H_5)_2$ . B. Aus Anthranilsäure-amid und Oxalsäurediäthylester in Alkohol (KN., J. pr. [2] 43, 230). — Prismen (aus Alkohol). F: 87—90°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Aceton, schwerer in Chloroform, unlöslich in Ligroin und Petroläther. Unbeständig.

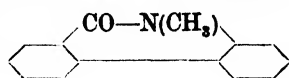
**2-Amino-benzoesäure-methylamid, Anthranilsäure-methylamid**  $C_7H_9ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und der alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Methylamin (WEDDIGE, J. pr. [2] 36, 150). — Prismen oder Nadeln (aus Benzol). F: 79—80°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol.

**2-Amino-benzoesäure-äthylamid, Anthranilsäure-äthylamid**  $C_7H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) und 1 Mol.-Gew. Äthylamin in Alkohol (FINGER, J. pr. [2] 37, 437). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol). F: 104° bis 105°.

**2-Amino-benzoesäure-anilid, Anthranilsäure-anilid**  $C_{13}H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 1 Mol.-Gew. Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit 1 Mol.-Gew. Anilin auf 60° (KOLBE, J. pr. [2] 30, 476). Durch Reduktion des [2-Nitro-benzoesäure]-anilids (Bd. XII, S. 267) mit Schwefelammonium (PIOTRY, GONSET, C. 1897 I, 413). — Nadeln (aus Benzol). F: 130° (K.), 131° (P., G.). Löslich in Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol (K.; P., G.). — Liefert bei der Diazotierung in schwefelsaurer Lösung das Phenyl-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-N \cdot C_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N=N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3876) (P., G.).



**2-Amino-benzoesäure-methylanilid, Anthranilsäure-methylanilid**  $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Reduktion von [2-Nitro-benzoesäure]-methylanilid (Bd. XII, S. 270) mit Schwefelammonium (PICKET, GONSET, *C.* 1897 I, 413). — Prismen (aus Benzol). *F.*: 127°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Ligroin, leicht in den anderen organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Diazotierung in Salzsäure und Kochen der diazotierten Lösung in *N*-Methyl-phenanthridon (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3187) verwandelt.



**2-Amino-benzoesäure-o-toluidid, Anthranilsäure-o-toluidid**  $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus o-Toluidin und Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) auf dem Wasserbade (MEHNER, *J. pr.* [2] 63, 283). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). *F.*: 104°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

**2-Amino-benzoesäure-m-toluidid, Anthranilsäure-m-toluidid**  $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus m-Toluidin und Isatosäureanhydrid auf dem Wasserbade (M., *J. pr.* [2] 63, 284). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 118°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

**2-Amino-benzoesäure-p-toluidid, Anthranilsäure-p-toluidid**  $C_{14}H_{14}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von p-Toluidin und Isatosäureanhydrid auf dem Wasserbade (M., *J. pr.* [2] 63, 284). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 151°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

**2-Amino-benzoesäure-asymm.-m-xylylid, Anthranilsäure-asymm.-m-xylylid**  $C_{15}H_{16}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2$ . *B.* Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen asymm.-m-Xylidin und Isatosäureanhydrid auf dem Wasserbade (M., *J. pr.* [2] 63, 285). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder Benzol). *F.*: 138°. — Reagiert mit Natriumnitrit in saurer Lösung analog dem Anthranilsäure-anilid (S. 320).

**2-Amino-benzoesäure-acetalyamid, Anthranilsäure-acetalyamid, [2-Amino-benzamino]-acetal**  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH(O \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 2-Nitro-benzoesäure-acetalyamid (Bd. IX, S. 374) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig (LÖB, *B.* 27, 3094). — Nadeln (aus Ligroin + wenig Äther). *F.*: 80–81°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure die Verbindung  $(C_9H_9ON_2)_x$  (s. u.).

Verbindung  $(C_9H_9ON_2)_x$ . *B.* Man löst 2-Amino-benzoesäure-acetalyamid (s. o.) in 6 Tln. gekühlter Salzsäure (D: 1,19), verdünnt die gelbe Lösung bis zur Entfärbung mit Wasser und erhitzt langsam bis zum Kochen (LÖB, *B.* 27, 3095). — Amorph. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, oberhalb 300°. Löslich in Anilin, unlöslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Eisessig. Löslich in konz. Salzsäure.

***N,N'*-Diphenyl-*N*-[2-amino-benzoyl]-harnstoff (P)<sup>1)</sup>**  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (?). *B.* Beim Vermischen von Anthranilsäure mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (GUMPERT, *J. pr.* [2] 32, 292). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 218°.

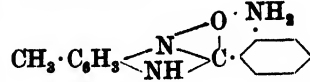
***N,N'*-Bis-[2-amino-benzoyl]-äthylendiamin**  $C_{18}H_{18}O_2N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Aus Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit wäbr. Äthylendiamin (FINGER, *J. pr.* [2] 48, 92). — Blättchen (aus Alkohol + Isoamylalkohol). *F.*: 245°. — Gibt mit Kaliumnitrit in saurer Lösung das Äthylendis-[oxo-benzo-1.2.3-triazin-dihydrid]  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N \cdot CO \diagdown \\ \diagdown N=N \diagup \end{matrix} C_6H_4$  (Syst. No. 3876).

**2-Amino-benzoesäure-[2-amino-anilid], Anthranilsäure-[2-amino-anilid], *N*-[2-Amino-benzoyl]-o-phenylendiamin**  $C_{13}H_{13}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . *B.* Durch Reduktion von 2-Nitro-benzoesäure-[2-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 692) mit Zinn und roher Salzsäure (D: 1,16) neben 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) (NIESENROWSKI, *B.* 32, 1464). — Nadeln (aus Äther). *F.*: 129–130°. Sehr leicht löslich außer in Äther, Ligroin und Wasser. — Geht beim Destillieren in 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol über. —  $C_{13}H_{13}ON_3 + 2HCl + 2H_2O$ . Nadeln, welche sich in der Mutterlauge in dicke, kompakte Kryställchen umwandeln. Schmilzt bei 201° unter Übergang in salzsaures 2-[2-Amino-phenyl]-benzimidazol. —  $C_{13}H_{13}ON_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe prismatische Kryställchen. Färbt sich bei 211° grau, dann schwarz, schmilzt aber noch nicht bei 330°.

<sup>1)</sup> Für diese Verbindung kommt wohl auch die Auffassung als 2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid, Carbanilid-carbonsäure-(2)-anilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  in Betracht. Redaktion dieses Handbuchs.



**2-Amino-benzoesäure-[2-amino-4-methyl-anilid], Anthranilsäure-[2-amino-4-methyl-anilid], 3-Amino-4-[2-amino-benzamino]-toluol**  $C_{11}H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-4-[2-nitro-benzamino]-toluol (Bd. XII, S. 1003) mit Zinn und Salzsäure, neben 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3719) und Methyl-[2-amino-phenyl]-oxbenzimidazol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4607) (N., B. 32, 1467). — Viereckige Plättchen (aus Alkohol). F: 137°. Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, ziemlich in heißem Alkohol und Benzol, sehr wenig in Äther, Ligroin und Wasser. — Geht bei höherer Temperatur in 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol über. Wird von konz. Salzsäure bei 180° zum kleinen Teil in asymm. o-Toluyldiamin, Anilin und Kohlendioxyd zerlegt, hauptsächlich aber in 5-Methyl-2-[2-amino-phenyl]-benzimidazol übergeführt.



**2-Amino-benzonitril, Anthranilsäure-nitril**  $C_7H_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 374) mit Zinnchlorür und Salzsäure (PINNOW, SÄMANN, B. 29, 624), zweckmäßig bei einer Temperatur von 20—30° (BOGERT, HAND, Am. Soc. 24, 1038), von höchstens 45° (REISSERT, GRUBE, B. 42, 3712). Durch Reduktion von 2-Nitro-benzonitril mit Eisen und Essigsäure oder Salzsäure bei 70° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen (KALLE & Co., D. R. P. 212207; C. 1909 II, 486). Aus 2-Amino-benzaloxim (S. 24) durch Erhitzen mit Formamid auf 140—150° (GABRIEL, B. 36, 804). Bei der Destillation von 2,4-Dioxo-chinazolin-tetrahydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ NH \cdot CO \end{array}$  (Syst. No. 3591) über Kalk

(neben Ammoniak, Wasser und Anilin) (HASLINGER, B. 41, 1450). — Farblose Prismen (aus Schwefelkohlenstoff), Nadeln (aus viel Petroläther). F: 47° (PI., SÄ.), 48—49° (GA.), 49,5° (BO., HAND, Am. Soc. 24, 1039), 50° (REL., GR.), 50—51° (FRIEDLÄNDER, DINESMANN, M. 19, 636), 54—56° (HAS.).  $Kp_{777}$ : 267—268° (GA.). Leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton, Benzol, Pyridin, Schwefelkohlenstoff, schwer in Wasser, unlöslich in Petroläther (BO., HAND, Am. Soc. 24, 1039). — Liefert in saurer Lösung mit Kaliumhypobromidlösung oder mit Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung 3,5-Dibrom-anthranilsäurenitril (S. 372) (BO., HAND, Am. Soc. 25, 937). Verbindet sich mit Hydroxylamin zu Anthranilsäure-amidoxim (s. u.) (PI., SÄ.). Beim Eintragen von Natriumnitril in die Lösung von Anthranilsäurenitril in sehr verd. Salzsäure entsteht 2,2'-Dicyan-diazoaminobenzol  $NC \cdot C_6H_4 \cdot N_3 \cdot H \cdot C_6H_4 \cdot CN$  (Syst. No. 2236) (PI., SÄ.). Läßt sich durch Diazotieren in 37%iger Salzsäure mit konz. Natriumnitrillösung und Reduktion der Diazoniumsalzlösung mit Zinnchlorür und Salzsäure in 3-Amino-indazol  $C_6H_4 \begin{array}{c} C(NH_2) \\ NH \end{array} \gg N$  bzw.  $C_6H_4 \begin{array}{c} C(NH) \\ NH \end{array} \gg NH$  (Syst. No. 3567) überführen (REL., GR.).

Leitet man Schwefelwasserstoff durch die Lösung von Anthranilsäurenitril in wäßrig-alkoholischem Ammoniak, so entsteht 2-Amino-thio-benzamid (S. 383) (REL., GR.). Anthranilsäurenitril gibt in Aceton mit 40%iger Formaldehydlösung polymeres Methylenanthranilsäurenitril  $(CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CN)_x$  (S. 333) (REL., GR.). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 4-Oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid

$C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot NH \\ N = C \cdot CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 3568) (BO., HAND, Am. Soc. 24, 1041). Bildet beim Erhitzen

mit Oxalsäuredimethylester je nach den Versuchsbedingungen N,N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-oxamid (S. 344) oder [2-Cyan-phenyl]-oxamidsäure-methylester (S. 343) (REL., GR.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Salzsäure). Leicht löslich in absol. Alkohol, schwer in heißem Toluol und Eisessig, unlöslich in Chloroform, Benzol, absol. Äther und Aceton (BO., HAND, Am. Soc. 24, 1040). Wird durch Wasser sofort dissoziiert (BO., HA.; GA.).

**2-Amino-benzhydroxamsäure, Anthranilsäure-hydroxylamid, N-[2-Amino-benzoyl]-hydroxylamin**  $C_7H_7O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH) : N \cdot OH$ . B. Aus Isatosäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{array}{c} CO \cdot O \\ NH \cdot CO \end{array}$  (Syst. No. 4298) und Hydroxylamin

(MEYER, BELLMANN, J. pr. [2] 33, 20). — Blättchen (aus Wasser). F: 82°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.

**2-Amino-benzamidoxim, Anthranilsäure-amidoxim**  $C_7H_7ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) : NH \cdot OH$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$ . B. Bei 8-stdg. Erhitzen von 30 g Anthranilsäurenitril, gelöst in Alkohol, mit 19,5 g Hydroxylamin-hydrochlorid, gelöst in wenig Wasser, und 7,2 g Natrium, gelöst in 110 ccm absol. Alkohol, auf 100°; man verjagt den Alkohol, versetzt den Rückstand mit 110 ccm 10%iger Natronlauge, schüttelt mit Äther aus, sättigt die alkal. Lösung mit  $CO_2$  und schüttelt abermals mit Äther aus (PINNOW, SÄMANN, B. 29, 625). —

Blättchen (aus Benzol). F: 84—85°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Ligroin. — Liefert mit Natriumnitrit in saurer Lösung das Oximino-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup C:N \cdot OH \cdot NH \\ \diagdown N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3876). Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 135° entsteht 5-Methyl-3-[2-acetamino-phenyl]-1.2.4-oxdiazol  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup N-O \\ \diagdown N \end{smallmatrix} = C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4607). —  $C_7H_5ON_3 + 2 HCl$ . Nadeln (aus 25%iger Salzsäure). F: 196°. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat  $C_7H_5ON_3 + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 182°.

**2-Amino-benzhydrazid, Anthranilsäure-hydrazid, 2-Amino-benzoylhydrazin**  $C_7H_5ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von Anthranilsäure-methylester mit 50%iger Hydrazinlösung auf 150° (THODE, *J. pr.* [2] 69, 92). Aus Isatosaureanhydrid (Syst. No. 4298) mit Hydrazinsulfat und Kalilauge (FINGER, *J. pr.* [2] 48, 93) oder mit Hydrazinhydratlösung in absol. Alkohol (TH.). Neben 3-Amino-2.4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) beim Erhitzen von 3-Phenyl-2.4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) und 50%iger Hydrazinhydratlösung auf 170—190° (KUNCKELL, *B.* 43 [1910], 1238). — Prismen (aus absol. Alkohol); Nadeln (aus Chloroform). F: 120—122° (K.), 121° (Fl.), 123° (TH.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich in Benzol und Äther (TH.). — Gibt beim Erhitzen auf 200° oder beim Kochen einer mit Wasser verd. alkoh. Lösung N.N'-Bis-[2-amino-benzoyl]-hydrazin (s. u.) (TH.; vgl. HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] 118 [1928], 141). Beim Eintragen von Natriumnitrit in die wäßr. Lösung von salzsaurem Anthranilsäurehydrazid bei höchstens 5° entsteht das Oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown N=N \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3876) (TH.)<sup>1)</sup>. Beim Erhitzen mit Ameisensäure entsteht 3-Amino-

4-oxo-chinazolin-dihydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot N \cdot NH_2 \\ \diagdown N=CH \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3568) (TH.). —  $C_7H_5ON_3 + 2 HCl$ .

Krystalle (aus verd. Alkohol) (TH.).

**2-Amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Anthranilsäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[2-amino-benzoylhydrazon]**  $C_{14}H_{13}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anthranilsäurehydrazid und Benzaldehyd in Alkohol (THODE, *J. pr.* [2] 69, 97). — Nadelchen. F: 195°. Sehr leicht löslich in warmem Alkohol und Benzol, ziemlich in Wasser und Ligroin.

**Acetophenon-[2-amino-benzoylhydrazon]**  $C_{15}H_{15}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)(C_6H_5)$ . B. Aus Acetophenon und Anthranilsäurehydrazid in alkoh. Lösung beim Kochen (TH., *J. pr.* [2] 69, 99). — Prismatische Platten (aus absol. Alkohol). F: 165°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser.

**Benzophenon-[2-amino-benzoylhydrazon]**  $C_{20}H_{17}ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(C_6H_5)_2$ . B. Aus Benzophenon und Anthranilsäurehydrazid bei 180° (TH., *J. pr.* [2] 69, 99). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Aceton, heißem Alkohol und Benzol, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser.

**N.N'-Bis-[2-amino-benzoyl]-hydrazin**  $C_{14}H_{14}O_2N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus Anthranilsäurehydrazid (s. o.) durch Erhitzen auf 200° oder durch Kochen einer mit Wasser verd. alkoh. Lösung (TH., *J. pr.* [2] 69, 94). — Prismen (aus Alkohol). F: 206°. —  $CuC_{14}H_{13}O_2N_4 + CuSO_4$ . Grüne Nadelchen.

## 2. Derivate der Anthranilsäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen und Oxo-Verbindungen.

**3-Methylamino-benzoesäure, N-Methyl-anthranilsäure**  $C_8H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen einer Lösung von Anthranilsäure mit Methyljodid in Gegenwart von Alkali (LAUTH, *Bl.* [3] 9, 970 [vgl. WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 405]; Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79409; *Frdt.* 4, 1031; FORTMANN, *J. pr.* [2] 47, 400; 55, 124; H. MEYER,

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von HELLER, SILLKE, *J. pr.* [2] 116 [1927], 9.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HELLER, DIETRICH, REICHARDT, *J. pr.* [2] 118, 140.

M. 21, 930; G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, C. 1902 II, 448; HOUBEN, BRASSERT, B. 39, 3235). Durch Methylierung von Anthranilsäure mit Dimethylsulfat (WILLSTÄTTER, KAHN; HOUBEN, BRASSERT). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Methylamin beim Erhitzen in wäBr. Lösung mit Kupferpulver auf 125° (Höchstes Farbw., D. R. P. 145604; C. 1908 II, 1098). Durch Kochen von N-Methyl-N-formyl-anthranilsäure (S. 337) mit 10%iger Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1806). Entsteht neben wenig N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-amid beim Erhitzen von N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester (S. 363) mit wäBr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 140–150° (ZACHARIAS, J. pr. [2] 43, 449). — *Darst.* Durch Kochen einer wäBr. Lösung des anthranilsauren Kaliums mit Methyljodid am Rückflußkühler (H. MEYER). Man löst Anthranilsäure in der berechneten Menge verd. Natronlauge und schüttelt kurze Zeit mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat unter Kühlung (Wl., KA.). Man löst 10 g Anthranilsäure in 50 ccm Eisessig, gibt 9,2 g Dimethylsulfat zu, kocht 1 Stde. am Rückflußkühler, läßt 24 Stdn. stehen und fällt durch Zusatz von absol. Äther den letzten Rest der N-Methyl-anthranilsäure aus (Hou., Br.). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 175° (L.), 177° (G. SCHU., FL.), 177,5° (A.-G. f. A.), 178° (H. MEYER), 179° (Fo.), 182° (ULL., Uz.). Sublimiert leicht, aber nicht unzersetzt (L.). 1 Tl. löst sich in 500 Tln. kaltem und in 250 Tln. siedendem Wasser (L.). Löslich in Ligroin (Z.), leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (Z.; L.; A.-G. f. A.); die Lösungen fluorescieren blau (A.-G. f. A.; G. SCHU., FL.). Löst sich in Säuren und Alkalien (Z.; L.); die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit blauer Fluorescenz (A.-G. f. A.). Ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°:  $k_a: 4,6 \times 10^{-6}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung);  $k_b: 9,4 \times 10^{-13}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des sauren Salzes) (CUMMING, C. 1908 II, 1008; Ph. Ch. 57, 579, 598). Lichtabsorption: LEY, ULRICH, B. 42, 3445. — Zersetzt sich bald oberhalb des Schmelzpunktes (Z.) unter Bildung von Methylanilin (G. SCHU., FL.). Durch Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 160–170° erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und Methylanilin (WALBAUM, J. pr. [2] 62, 137). Dieselbe Spaltung erfolgt schon beim Versuch, das saure Salz aus Wasser umzukristallisieren (Fo., J. pr. [2] 55, 125). Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure erfolgt teilweise Entmethylierung (GOLDSCHMIEDT, HÖNIGSCHMIDT, M. 24, 718; Go., M. 27, 856, 870). Beim Verschmelzen mit Natriumamid und Ätzkali entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113) (Hö. Fa., D. R. P. 137208; C. 1903 I, 110). Durch Schmelzen der N-Methyl-anthranilsäure mit Kali und Oxydation des Reaktionsproduktes mit Luft entsteht Indigo (Syst. No. 3599) (A.-G. f. A., D. R. P. 79409; G. SCHU., FL.). N-Methyl-anthranilsäure liefert mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (Bd. X, S. 802) (HOUBEN, BRASSERT, ETTINGER, B. 42, 2750), in verd. Salzsäure dagegen N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (S. 363) (Fo., J. pr. [2] 47, 400; 55, 126). Wird durch Chlorwasserstoff in methylalkoholischer Lösung bedeutend leichter verestert als N,N-Dimethyl-anthranilsäure (Wl., KA., B. 37, 404, 410, 411). Beim Erhitzen mit Chloranil auf 100–110° entsteht ein Farbstoff der Triphenylmethanreihe (LAUTH; vgl. Wl., KA., B. 37, 405). Liefert mit Phenylisocyanat 1-Methyl-3-phenyl-2,4-dioxo-chinasolintetrahydrid (Syst. No. 3591), mit Phenylsenföhl 1-Methyl-3-phenyl-4-oxo-2-thion-chinasolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (Fo., J. pr. [2] 55, 130, 132). —  $NaC_8H_7O_2N$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (G. SCHU., FL., *Zit. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 353). —  $Cu(C_8H_7O_2N)_2 + 1 H_2O$ . Grün (Fo., J. pr. [2] 55, 126). —  $C_8H_7O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 141° (G. SCHU., FL.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Wasser (G. SCHU., FL.). Schwer löslich in kalter Salzsäure (Fo., J. pr. [2] 55, 125).

Methylester  $C_9H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . V. Findet sich im Mandarinenöl (aus den Früchten von *Citrus madurensis*) (WALBAUM, J. pr. [2] 62, 136; SCHIMMEL & Co., D. R. P. 122568; C. 1901 II, 381) in geringer Menge (1,5%) (SCHL. & Co., D. R. P. 122568), im Mandarinenblätter-Öl (CHARABOT, C. r. 135, 580; HESSE, ZEITSCHSEL, C. 1908 II, 879) zu 50% (CH.), zu 65% (HE., Z.). Änderung des Gehaltes an N-Methyl-anthranilsäure-methylester in dem Öl aus den Blättern und Stielen des Mandarinenbaums während der verschiedenen Stadien der Entwicklung des Baumes: CHARABOT, LALOUE, C. r. 137, 996; BL. [3] 81, 195; ROURE-BERTRAND fils, C. 1904 I, 165. — B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine methylalkoholische Lösung von N-Methyl-anthranilsäure und Stehenlassen in der Kälte (SCHL. & Co., D. R. P. 122568) oder Erwärmen (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, C. 1902 II, 448; SCHROETER, EISELER, A. 867, 143). Durch Kochen von N-Methyl-anthranilsäure mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure (SCHL. & Co., D. R. P. 122568). Durch Kochen einer alkoh. Lösung von N-methyl-anthranilsäurem Kalium oder von anthranilsäurem Kalium oder von Anthranilsäure-methylester mit Methyljodid (SCHL. & Co., D. R. P. 122568). Beim Kochen einer wäBr. Lösung von anthranilsäurem Natrium mit Dimethylsulfat (HOUBEN, BRASSERT, B. 39, 3235). — Öl von Jasmingeruch (G. SCHU., FL.). Krystallinische Masse (aus Petroläther bei –15°). F: 18,5–19,5° (WA.), 19° (CH.).  $Kp_{760}$ : 256° (SCHL., EL.);  $Kp_{12}$ : 134–135° (O. SCHMIDT, B. 38, 203; Ph. Ch. 58, 521);  $Kp_{15}$ : 130–131° (WA.);  $Kp_{18}$ : 130–131° (SCHL. & Co., D. R. P. 122568), 129° (G. SCHU., FL.), 128° (SCHL., EL.).  $D_{20}^{25}$ : 1,120 (WA.; SCHL. & Co., D. R. P. 122568);  $D_{20}^{25}$ : 1,1348 (O. SCHM.).  $n_D^{25}$ : 1,58395 (O. SCHM.).

Molekular-Refraktion: O. SCHM., *Ph. Ch.* 58, 525; vgl. BAÜHL, *Ph. Ch.* 59, 510. Lichtabsorption: LEY, ULBRICH, *B.* 42, 3444. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,36 \times 10^{-11}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 581, 598). — Liefert bei der Einw. von Methyljodid bei 95° das jodwasserstoffsäure Salz des N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylesters (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 408). — Physiologische Wirkung: KLEIST, *C.* 1903 I, 1086. — Verwendung zur Herstellung von künstlichem Mandarinöl: SCHL. & Co., D. R. P. 122568. Verwendung zur Herstellung künstlicher Blumenparfüms: SCHL. & Co., D. R. P. 125308; *C.* 1901 II, 1192. —  $C_9H_{11}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 218°; leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (CUMMING). — Sulfat. Leicht löslich in Wasser (WA.). —  $2 C_9H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$  (WA.).

Äthylester  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Sättigen einer Lösung von 50 g N-Methyl-anthranilsäure in 250 ccm absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHÖDTER, *B.* 34, 1645; CUMMING, *C.* 1906 II, 1007). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäureäthylester mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid und wenig Alkohol im geschlossenen Rohr auf 120° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 447). — Öl von Jasminduft; erstarrt unterhalb 18–20° (C.). F: 39° (V., v. SCHL., SCHR.). Kp: ca. 270° (Z.); Kp<sub>10</sub>: 172–175° (V., v. SCHL., SCHR.). Leicht löslich in Äther, unlöslich in Wasser (C.). — Hydrochlorid. Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird durch Wasser hydrolysiert (C.).

Phenylester  $C_{14}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erhitzen von N-Methyl-isatosäureanhydrid  $C_8H_7 \begin{smallmatrix} N(CH_3) \cdot CO \\ CO \text{ — } O \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit überschüssigem Phenol (HOUBEN, *B.* 42, 3194). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 70–71°. Löslich in den meisten organischen Mitteln; die Lösungen fluorescieren stark himmelblau. Schwer löslich in verdünnter, löslich in konz. Salzsäure; wird aus letzterer durch Wasser wieder gefällt. — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit in rauchender Salzsäure 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-phenylester (Bd. X, S. 803).

Amid  $C_9H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt eine alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid und 1 Mol.-Gew. Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° und zerlegt das gebildete Hydrojodid durch Ammoniak (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 152; vgl. KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 224). — Blättchen (aus Alkohol). F: 159–160°; ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol; die verdünnten Lösungen fluorescieren blau (W.).

2-Dimethylamino-benzoesäure, N.N-Dimethyl-anthranilsäure  $C_9H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Behandlung von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Natronlauge (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 406; vgl. LAUTH, *B.* [3] 9, 971, 975). Durch Verseifen des Methylesters (s. u.) mit Wasser in der Siedehitze (W., K., *B.* 37, 409). — Nadeln (aus siedendem Äther). F: 70° (W., K.). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Äther (W., K.). Lichtabsorption: LEY, ULBRICH, *B.* 42, 3442, 3446. N.N-Dimethyl-anthranilsäure ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°:  $k_s: 2,3 \times 10^{-9}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des Natriumsalzes);  $k_p: 2,8 \times 10^{-13}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 582). Reagiert auf Lackmus schwach sauer (W., K.). Liefert mit Silbernitrat und Platinchloridchlorwasserstoff schwer lösliche Niederschläge, mit Pikrinsäure eine in Wasser ziemlich lösliche Verbindung (W., K.). Die Lösung in verd. Schwefelsäure nimmt auf Zusatz von Kaliumpermanganat orangefarbene Färbung an (W., K.). — Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure teilweise entmethyliert (GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 858, 870). Die Veresterung durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff erfolgt viel schwerer als bei N-Methyl-anthranilsäure und bei 4-Dimethylamino-benzoesäure (W., K.). — Zeigt größere Toxizität als 4-Dimethylamino-benzoesäure (HILDEBRANDT, *B. Ph. P.* 9, 471). Wird vom Kaninchen nach interner Darreichung als gepaarte Glykuronsäure im Harn ausgeschieden (HILD.). — Hydrochlorid. F: 192–193° (Zers.) (W., K.). —  $C_9H_{11}O_2N + HI$ . Prismen. Krystallisiert aus wäsr. Lösung mit 2 Mol.  $H_2O$ , die an der Luft vollständig entweichen (W., K.). Krystallisiert wasserfrei aus Alkohol (W., K.). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 175° (L.; W., K.). Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther (L.). —  $2 C_9H_{11}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Prismen (aus siedendem Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 100° (W., K.).

Methylester  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. In Form seines Hydrojodids beim Erhitzen des N-Methyl-anthranilsäure-methylesters mit Methyljodid auf 95° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 408). In geringer Menge aus N.N-Dimethyl-anthranilsäure mit methylalkoholischer Salzsäure (W., K., *B.* 37, 411). Entsteht aus dem 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain (S. 326) durch Erhitzen auf 240–245° (W., K., *B.* 37, 413). — Schwach aromatisch riechendes Öl. Krystallisiert nicht beim Abkühlen (W., K.). Kp<sub>10</sub>: 160–161°;

$K_{p,11}$ : 130—131° (W., K.). Lichtabsorption: LBY, ULRICH, B. 42, 3442. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $6,05 \times 10^{-11}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, C. 1906 II, 1008; Ph. Ch. 57, 584, 599). — Wird durch längeres Kochen mit Wasser zu N.N-Dimethyl-anthranilsäure verseift (W., K.). Addiert Methyljodid unter Bildung von N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester-jodmethylat (s. u.) (W., K.); die Reaktion verläuft in äther. Lösung mit äußerster Langsamkeit, größere Ausbeuten erhält man in Alkohol oder in Aceton, fast theoretische nach mehrtägiger Einw. ohne Lösungsmittel bei 40° (C.; vgl. W., K.). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Krystallinische Masse. F: 145—147° (Zers.); leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (C.). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HI$ . Blättchen und Nadeln. F: 163°; ziemlich schwer löslich; gegen Wasser beständig (W., K.).

[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester  $C_{15}H_{24}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Veresterung von N.N-Dimethyl-anthranilsäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) bei Gegenwart von Schwefelsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 172447; C. 1906 II, 472). — Öl. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol; sehr schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. F: 135—137°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid  $C_9H_{11}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Anthranilsäure-amid mit Methyljodid (KNAPE, J. pr. [2] 43, 225). — Nadeln. F: 139—140° (K.). Verseifungsgeschwindigkeit: REM, Am. 24, 400, 411. —  $2C_9H_{11}ON_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Lanzettförmige Nadeln (K.).

2-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-o-benzbetains  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Das Trimethyl-o-benzbetain  $C_{10}H_{13}O_2N$  (s. u.) entsteht durch Behandeln des N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester-jodmethylats (s. u.) mit frisch gefälltem Silberoxyd und Eindunsten der jod- und silberfreien Lösung im Vakuum; es liefert mit Säuren die Salze  $(CH_3)_3N(Ac) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 412). — Salze. Jodid  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot I + H_2O$ . Vierseitige Prismen. Verliert das Krystallwasser noch nicht bei 100°. 1 Tl. löst sich in ca. 25 Tln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. — Chlorosaurat  $C_{10}H_{13}O_2N \cdot Cl + AuCl_3$ . Hellgelbe Nadelchen. F: 206° (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser.

Anhydrid, 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-o-benzbetain  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$ . B. s. im vorstehenden Artikel. — Viereckige, stark lichtbrechende Tafeln (aus absol. Alkohol) mit  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ , das sich äußerst schwer entziehen läßt (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 412). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt bei 224°, die entwässerte bei 227° (W., K., B. 37, 413). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in heißem Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther (W., K., B. 37, 413). Lichtabsorption: LBY, ULRICH, B. 42, 3442. Basische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,8 \times 10^{-13}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethyl-o-benzbetain in 1 Mol.-Gew. Salzsäure) (CUMMING, C. 1906 II, 1008; Ph. Ch. 57, 585, 599). — Liefert beim Erhitzen auf 240—245° N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester; diese Umlagerung wird durch Wassergehalt sehr beeinträchtigt (W., K., B. 37, 413). Beständig gegen Kaliumpermanganat in kalter schwefelsaurer Lösung (W., K., B. 37, 413). Wird in wäßr. Lösung von Natriumamalgam in Trimethylamin und Benzoesäure gespalten (W., K., B. 37, 1858).

[2-Dimethylamino-benzoesäure-methylester]-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester-hydroxymethylat  $C_{11}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot OH$ . B. Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf unverdünnten N.N-Dimethyl-anthranilsäure-methylester (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 410) bei 40°; man schüttelt es in sehr verd. Lösung 2—3 Minuten mit feuchtem Silberoxyd bei ca. 0° (CUMMING, C. 1906 II, 1007; Ph. Ch. 57, 586). — Sehr starke Base; zersetzt sich in verd. wäßr. Lösung rasch (CUMMING). — Salze. Jodid  $C_{11}H_{17}O_3N \cdot I$ . Farblose Prismen (aus Wasser). F: 153°; leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol (W., K.). — Chlorosaurat  $C_{11}H_{17}O_3N \cdot Cl + AuCl_3$ . Goldgelbe Nadeln. F: 135—136°; schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (W., K.).

2-Äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-anthranilsäure  $C_9H_{11}O_2N = C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen einer wäßr. Lösung von anthranilsäurem Kalium mit Äthyljodid (H. MEYER, M. 21, 931) oder Äthylbromid (HOUBEN, BRASSERT, B. 39, 3237). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Äthylamin beim Erhitzen in wäßr. Lösung mit Kupferpulver auf 125° (Höchstes Farbw., D. R. P. 145604; C. 1903 II, 1098). In geringer Menge neben 4-Äthylamino- und 4-Diäthylamino-benzoesäure bei der Einw. von Kohlendioxyd unter Druck bei 220° auf das Reaktionsprodukt aus Äthyljodid, Magnesium und Äthylanilin oder einem Gemisch von Äthylanilin und Diäthylanilin (HOUBEN, FREUND, B. 42, 4822, 4825). N-Äthyl-anthranilsäure wurde ferner erhalten durch Oxydation von Chinolin-bromäthylat



mit Kaliumpermanganat und Eindampfen der Lösung (CLAUS, ZIEGER, *B.* 16, 1286; vgl. ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 450). Aus 2-Äthyl-3,4-benzo-isoxazol-(5)  $C_8H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \text{N}(C_2H_5) \diagdown \end{smallmatrix} O$  (Syst. No. 4278) mit Zink und heißer Schwefelsäure (BAMBERGER, PYMAN, *B.* 42, 2324). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 152–153° (H. MEY.; HÖ. FA.; BA., P.). Die ätherische und noch mehr die alkoholische Lösung fluorescieren stark blau (BA., P.; HOU., FR.). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 857, 870.

**Methylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Äthyl-anthranilsäure und entwässertem Methylalkohol beim Sättigen mit Chlorwasserstoff (VORLÄNDER, VON SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* 34, 1645). — Angenehm riechendes Öl.  $Kp_{45}$ : 148–150°.

**Äthylester**  $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Veresterung der N-Äthyl-anthranilsäure mit Alkohol und Schwefelsäure (HOUBEN, *B.* 42, 3195). — Fast farbloses Öl.  $Kp_{11}$ : 142°;  $Kp_{16}$ : 150–151°.

**Amid**  $C_9H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Anthranilsäureamid mit Äthyljodid in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf 100° und Zerlegen des entstandenen Hydrojodids mit Ammoniak (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 441). — Krystalle (aus heißem Wasser). F: 128–129°.

**Nitril**  $C_9H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot CN$ . *B.* Beim 7-stdg. Erhitzen von 10 g Anthranilsäurenitril mit 13 g Äthyljodid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140°, neben etwas N,N-Diäthyl-anthranilsäure-nitril (FRIEDLÄNDER, *M.* 19, 637). — Nadeln (aus Ligroin). F: 32°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser.

**2-Methyläthylamino-benzoesäure-methylester, N-Methyl-N-äthyl-anthranilsäure-methylester**  $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)(CH_3)N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von N-Methyl-anthranilsäure-methylester mit Äthylbromid im geschlossenen Rohr auf 95° (HOUBEN, *B.* 42, 3192). — Schwach gelbliches Öl.  $Kp_{16}$ : 142–143°.

**2-Diäthylamino-benzoesäure, N,N-Diäthyl-anthranilsäure**  $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Hydrojodid entsteht aus Anthranilsäure und Äthyljodid; man zerlegt es durch Silberoxyd (H. MEYER, *M.* 25, 488). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid). F: 120° bis 121°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol. Bildet keine Salze mit Basen (M.). — Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 858, 870. — Hydrochlorid. F: 172° (Zers.) (M.). — Hydrojodid. F: 160° (Zers.) (M.). — Perjodid. Schwarzviolette Kryställchen (M.).

**Nitril**  $C_{11}H_{14}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben N-Äthyl-anthranilsäure-nitril bei 7-stdg. Erhitzen von 10 g Anthranilsäure-nitril mit 13 g Äthyljodid und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf 140° (FRIEDLÄNDER, *M.* 19, 638). — Flüssig.  $Kp_{65}$ : 165–175°. — Reagiert nicht mit salpetriger Säure und nicht mit Diazverbindungen.

**2-Propylamino-benzoesäure, N-Propyl-anthranilsäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen einer wäßr. Lösung von anthranilsäurem Kalium mit Propyljodid (H. MEYER, *M.* 21, 931). — Nadeln. F: 110°.

**2-Isobutylamino-benzoesäure, N-Isobutyl-anthranilsäure**  $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* analog der vorhergehenden Verbindung (H. M., *M.* 21, 932). — Nadeln. F: 84°.

**2-Isoamylamino-benzoesäure, N-Isoamyl-anthranilsäure**  $C_{12}H_{17}O_2N = C_6H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* analog den beiden vorangehenden Verbindungen (H. M., *M.* 21, 932). — Nadeln. F: 68–70°.

**2-Allylamino-benzoesäure, N-Allyl-anthranilsäure**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_2=CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Anthranilsäure, Kaliumcarbonat, Wasser und Allylchlorid (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 39, 3239). — Blätter (aus Alkohol durch Wasser). F: 115°.

**2-Anilino-benzoesäure, N-Phenyl-anthranilsäure, Diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) oder aus 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung mit Anilin in Gegenwart von Kupferpulver oder Kupfersalzen (Höchstes Farbw., D. R. P. 145189; C. 1903 II, 1097). Durch Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Anilin in Gegenwart von etwas Kupfer (ULLMANN, *B.* 36, 2383) oder zweckmäßiger in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferoxyd (ULL., DIETERLE, *A.* 355, 322). Beim Kochen von Anthranilsäure mit Brombenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer in Nitrobenzol-Lösung (GOLDBERG, *B.* 39, 1691), oder in Gegenwart von Kupferchlorür bezw. Kupferjodür in Isoamylalkohol (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; C. 1906 II, 931; Go., D. R. P. 187870; C. 1907 II, 1466), weniger gut beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Brombenzol und Natriumcarbonat in Gegenwart von etwas Kupfer in Wasser im Druckrohr auf 160° (HOUBEN,



BRASSERT, B. 39, 3238). Durch Einw. von Zinkstaub und Eisessig auf N-Nitroso-N-phenyl-anthranilsäure (S. 364), erhalten aus 1-Phenyl-3-oxo-indiazon-dihydrid-(1.2)

$C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} \cdot NH$  (Syst. No. 3567) durch Oxydation mit Permanganat in alkal. Lösung (KÖNIG, REISSERT, B. 32, 790; R., B. 32, 1161). Man versetzt eine 20–25° warme Lösung von 10 g 5-Amino-2-anilino-benzoesäure-hydrochlorid (S. 449) in 100 ccm 50%igem Alkohol und 10 ccm roher Salzsäure mit 32 ccm einer 10%igen Natriumnitritlösung und gießt die erhaltene Diazolösung in eine Lösung von 40 g Zinnchlorür in 60 ccm roher Salzsäure (GRAEBE, LAGODZINSKI, B. 25, 1734; A. 276, 43). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 181° (korrt.) (GR., LA.), 183–184° (Hö. Fa.), 184° (ULL., DIE.; HOU., BR.). Leicht löslich in heißem Alkohol (GR., LA.; Hö. Fa.), unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser (Hö. Fa.), Äther und heißem Benzol (Kö., REL.). — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) (GR., LA.). Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entsteht Acridon (Syst. No. 3187) (GR., LA.). Liefert nach den üblichen Methoden weder einen Ester noch das Säurechlorid; mit Phosphorpentachlorid oder Thionylchlorid entsteht neben anderen Produkten Acridon (SCHROETER, EISELE, A. 367, 144). Gibt mit Jodbenzol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer in siedendem Nitrobenzol N,N-Diphenyl-anthranilsäure (S. 330), mit 4-Jod-toluol unter gleichen Bedingungen die N-Phenyl-N-p-tolyl-anthranilsäure (S. 330) (GOLDBERG, NIMEROVSKY, B. 40, 2449). —  $AgC_{13}H_{10}O_4N$ . Weißer Niederschlag (Kö., REL.).

2'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 2 g 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit 3 g 2-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 597) in 5 ccm Isoamylalkohol bei Gegenwart von 0,1 g Kupfer (ULLMANN, TEDESCO, A. 355, 336). — Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

3'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit 3-Chlor-anilin in Isoamylalkohol bei Gegenwart von Kupfer (U., T., A. 355, 337). — Nadeln (aus Benzol). F: 167°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol, Benzol und Eisessig.

4'-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 2 g 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit 3 g 4-Chlor-anilin in 5 g Isoamylalkohol bei Gegenwart von 0,05 g Kupfer (U., T., A. 355, 339). — Nadeln. F: 177°. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Äther, Benzol und Alkohol.

2,4'-Dichlor-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_8O_2NCl_2 = C_6H_2Cl_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 5 g 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit 7,5 g 2,4-Dichlor-anilin in 12 ccm Isoamylalkohol bei Gegenwart von 0,1 g Kupfer (U., T., A. 355, 340). — Nadeln (aus Eisessig). F: 249°. Schwer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, leicht in heißem Eisessig.

4-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_2NBr = C_6H_4Br \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Neben N,N'-p-Phenylen-di-anthranilsäure (S. 356) bei  $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Anthranilsäure und p-Dibrom-benzol (Bd. V, S. 211) in Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, etwas Kupferchlorür und Kupfer auf 140–150° (ULLMANN, MAAS, B. 39, 1694). Durch Erhitzen von 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) in Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupfer (U., T., A. 355, 341). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 185° (U., T.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in der Wärme in Alkohol, Benzol und Eisessig (U., M.; U., T.). — Geht bei Behandlung mit konz. Schwefelsäure in 2-Brom-acridon (Syst. No. 3187) über (U., T.). Gibt mit Anthranilsäure bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferchlorür in Isoamylalkohol N,N'-p-Phenylen-di-anthranilsäure (U., M.).

2'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 7 g 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit 21 g 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) bei Gegenwart von 0,2 g Kupferacetat und von Kaliumcarbonat in Isoamylalkohol (U., BADER, A. 355, 327). Beim Kochen von 5 g Anthranilsäure und 5 g 2-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 247) bei Gegenwart von 5 g Kaliumcarbonat und 0,05 g Kupfer in 5 ccm Isoamylalkohol (U., B.). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Benzol). F: 219°. Sehr schwer löslich in Ligroin, löslich in heißem Benzol und Äther, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Salpetersäure in Grün umschlägt.

3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_9O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure und 3-Nitro-anilin in heißem Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupfer (U., B. 36, 2384), besser durch Kochen von 2 g 2-chlor-benzoesäurem Kalium und 3 g 3-Nitro-anilin in 7 ccm Isoamylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupfer (U., B., A. 355, 330). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218°; unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig; die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich mit Salpetersäure braun, dann grün (U., B.).

**4'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit 4-Brom-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 248) in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer in Nitrobenzol (GOLDFERG, B. 39, 1692) oder Isoamylalkohol (G., ULLMANN, D. R. P. 173523; C. 1906 II, 931). Bei der Einw. von 4-Chlor-1-nitro-benzol auf Anthranilsäure in Gegenwart von Kupferjodür und Kaliumcarbonat in der Wärme (G., D. R. P. 185663; C. 1907 II, 957). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 211°. Leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin und in Wasser (G., U.). — Kaliumsalz. Rote Nadeln (G., U.).

**2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_8O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Anthranilsäure mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Alkohol bei Gegenwart von überschüssigem Ammoniak (JOURDAN, B. 18, 1448; SCHROETER, EISLEB, A. 367, 114). Beim Behandeln von Anthranilsäure mit p-Toluolsulfonsäure [2,4-dinitro-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 100) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, D. R. P. 194951; C. 1908 I, 1115). — Gelbe Nadeln (aus essigsäurehaltigem Alkohol oder aus Eisessig + Phenol). F: 262° (U.), 262–264° (J.), 264° (SCH., EI.). Sehr wenig löslich in den meisten Solvenzien; leicht löslich in Phenol (SCH., EI.). — Liefert mit Zinn und alkoh. Salzsäure 2,4-Diamino-acridon (Syst. No. 3427) (J.). Gibt mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei 70–80° 2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid (s. u.) (SCH., EI.), das durch Erhitzen der Lösung mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, BADER, LABHARDT, B. 40, 4798) oder mit Phosphoroxychlorid (SCH., EI.) in 2,4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187) übergeht. — Die Salze sind meist schwer löslich oder unlöslich (J.). — Natriumsalz. Rote Nadeln (U.). —  $Ba(C_{13}H_8O_6N_4)_2$ . Dunkelzinnberroter krystallinischer Niederschlag (J.).

**4'-Chlor-2,6'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_8O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und 2,5-Dichlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) in Alkohol in Gegenwart von so viel Ammoniak, als zur Neutralisation erforderlich (JOURDAN, B. 18, 1454). — Rubinrote Prismen mit grünlichem Flächenschimmer (aus Eisessig). F: 254° bis 256°. Unlöslich in Wasser, mäßig löslich in heißem Alkohol und Eisessig.

**2-Pikrylamino-benzoesäure, N-Pikryl-anthranilsäure, 2,4,6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_5O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 1-stdg. Kochen von Anthranilsäure mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) in Alkohol (WEDEKIND, B. 33, 431), in Gegenwart von Ammoniak (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 118). — Gelbbraune Nadelchen. F: 271–272° (W.; SCH., EI.). Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Benzol, Äther und Wasser (SCH., EI.). Löst sich tiefrot in Alkalien (W.).

**2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{15}H_{13}O_6N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid (s. u.) durch Lösen in heißem Alkohol (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 115). — Krystalle (aus Alkohol). F: 164–166°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

**2-Pikrylamino-benzoesäure-äthylester, N-Pikryl-anthranilsäure-äthylester, 2,4,6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{11}O_8N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Pikryl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) durch Digerieren mit Alkohol (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 120). — Gelbe Nadeln. F: 169°. Sehr wenig löslich in Alkohol.

**2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid**  $C_{13}H_8O_6N_2Cl = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Aus 2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (s. o.) mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei 70–80° (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 114). — Orangefarbige Krystalle (aus Toluol). F: 179° (Zers.) (SCH., EI.). Löslich in heißem Benzol, Toluol, Chloroform, Nitrobenzol, unlöslich in Äther und Tetrachlorkohlenstoff (SCH., EI.). — Liefert durch Abspaltung von Chlorwasserstoff mittels Pyridins die Verbindung  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO$

(Syst. No. 3595) (SCH., EI.). Läßt sich durch Erhitzen  $CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$  der Benzollösung mit Aluminiumchlorid (ULLMANN, BADER, LABHARDT, B. 40, 4798) oder mit Phosphoroxychlorid (SCH., EI.) in 2,4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187) überführen.

**2-Pikrylamino-benzoylchlorid, N-Pikryl-anthranilsäure-chlorid, 2,4,6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid**  $C_{17}H_5O_7N_5Cl = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Aus N-Pikryl-anthranilsäure (s. o.) mit Phosphorpentachlorid in Benzol bei 70° (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 119). — Gelbe Nadeln (aus viel Toluol). F: 224–225° (Zers.). Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln. — Liefert beim Kochen mit Nitrobenzol 2,4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187).

**2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-amid**  $C_{13}H_{10}O_4N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 2,4'-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-chlorid (s. o.) durch konzentriertes wäßriges Ammoniak (SCH., EI., A. 367, 117). Aus der Verbindung  $(O_2N)_2C_6H_3 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO$

(Syst. No. 3595) durch Erhitzen mit alkoh. Ammoniak  $CO \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_6H_3(NO_2)_2$

im Druckrohr auf 100° (SCH., EL.). — Orangegelbe Nadeln (aus Eisessig), die beim Waschen mit Alkohol rot werden. F: 248°.

**2-Pikrylamino-benzamid, N-Pikryl-anthranilsäure-amid, 2',4',6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-amid**  $C_{13}H_5O_7N_5 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Pikryl-anthranilsäure-chlorid (S. 329) durch Digerieren mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (SCH., EL., A. 367, 120). — Tiefrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

**2-Diphenylamino-benzoesäure, N,N-Diphenyl-anthranilsäure, Triphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{19}H_{15}O_2N = (C_6H_5)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von N-Phenyl-anthranilsäure (S. 327) mit Jodbenzol, Kaliumcarbonat und Kupfer in Nitrobenzollösung (GOLDBERG, NIMEROVSKY, B. 40, 2449). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig), F: 208° (korr.). Löslich in siedendem Eisessig und Toluol. Löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauer, durch Zufügen von wenig Salpetersäure in Grün übergehender Farbe. Die erwärmte schwefelsaure Lösung gibt mit Salpetersäure eine blutrote Färbung. — Geht beim Erhitzen oberhalb 200° in Triphenylamin (Bd. XII, S. 181) über. Gibt mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade N-Phenyl-acridon (Syst. No. 3187).

**2-o-Toluidino-benzoesäure, N-o-Tolyl-anthranilsäure, 2-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man versetzt 1 g 5-Amino-2-o-toluidino-benzoesäure-hydrochlorid (S. 449), gelöst in 10 ccm Alkohol, 30 ccm Wasser und 0,5 ccm konz. Salzsäure bei 20° mit der konz. Lösung von 0,26 g Natriumnitrit und trägt die Lösung in 8 ccm einer Lösung von 100 g Zinnchlorür in 150 ccm roher Salzsäure ein (LOCHER, A. 279, 277). Durch Eintragen von etwas Kupferpulver in eine siedende Lösung von 2-Chlorbenzoesäure in o-Toluidin (ULLMANN, B. 36, 2384) oder durch 2-stdg. Kochen von 2 g 2-Chlorbenzoesäure mit 8 g o-Toluidin in Gegenwart von 2 g Kaliumcarbonat und 0,01 g Kupfer (U., BADER, A. 355, 323). Entsteht auch durch Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit o-Toluidin in wäßr. Lösung bei Anwesenheit von etwas Kupferpulver (Höchstes Farbw., D. R. P. 145189; C. 1903 II, 1097). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 179° (L.), 185° (U.; U., B.), 188—189° (H. F.). Reichlich löslich in Alkohol, Äther, Benzol, schwer in Ligroin; unlöslich in verd. Säuren; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch Salpetersäure violett gefärbt (U., B.). — Liefert beim Erhitzen auf 230—250° 2-Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 787) (U., B.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 4-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) (L.). —  $AgC_{14}H_{13}O_2N$ . Weiße Fällung (L.).

**2-m-Toluidino-benzoesäure, N-m-Tolyl-anthranilsäure, 3'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 2-Chlor-benzoesäure mit m-Toluidin in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver (ULLMANN, BADER, A. 355, 324). — Farblose Blättchen (aus Benzol). F: 139°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in der Wärme in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig. Die Lösung in konz. Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen gelb und fluoresciert dann grün. — Liefert bei der Destillation 3-Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 857).

**2-p-Toluidino-benzoesäure, N-p-Tolyl-anthranilsäure, 4'-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-p-toluidino-benzoesäure (S. 449) durch Diazotierung und Behandlung der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in stark salzsaurer Lösung (KAHN, A. 279, 272). Durch Kochen von 8 g p-Toluidin mit 2 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium in Gegenwart von 1 g Kaliumcarbonat und 0,01 g Kupfer (ULLMANN, BADER, A. 355, 325). Entsteht auch durch Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium und p-Toluidin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von etwas Kupfer (Höchstes Farbw., D. R. P. 145189; C. 1903 II, 1097). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191,5° (korr.) (K.), 191—192° (H. F.), 196° (U., B.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol und Äther (U., B.). — Liefert beim Erhitzen 4-Methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 905) (U., B.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 2-Methyl-acridon (Syst. No. 3187) (K.). —  $Ba(C_{14}H_{13}O_2N)_2$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser (K.).

**2-[Phenyl-p-toluidino]-benzoesäure, N-Phenyl-N-p-tolyl-anthranilsäure, 4'-Methyl-triphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{20}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von N-Phenyl-anthranilsäure (S. 327) mit 4-Jod-toluol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer in Nitrobenzollösung (GOLDBERG, NIMEROVSKY, B. 40, 2452). — Hellgelbes Krystallpulver (aus Benzol). F: 175° (korr.). Leicht löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Eisessig.

**2-Benzylamino-benzoesäure, N-Benzyl-anthranilsäure**  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Benzoesäure und 2-[Formylbenzylamino]-benzoesäure (S. 337) durch Erwärmen einer verdünnten wäßrigen Lösung von Chinolin-chlorbenzylat (Syst. No. 3077) mit Kaliumpermanganat und Eindampfen des Filtrats (CLAUS, GLYCKHEER, B. 16, 1285). Durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Anthranilsäure und Benzylchlorid in Toluol (PAWLEWSKI, B. 37, 593) oder in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz kleiner

Marmorstückchen (HENZE, *B.* 32, 3059) oder in wäbr. Lösung unter Zusatz von Kaliumcarbonat (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 39, 3237). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 173° (Hou., Br.), 174—176° (P.), 176° (C., G.; H.E.). — Hydrochlorid. Tafeln F: 104—106° (C., G.). —  $2\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 158° (C., G.).

**2-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[2-Nitro-benzyl]-anthranilsäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 2-stdg. Erwärmen von Anthranilsäure und 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) in Alkohol (PAWLEWSKI, *B.* 37, 594). — Goldgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 205—206°. Ziemlich löslich in siedendem Alkohol, Chloroform, Eisessig, kaum löslich in Wasser, unlöslich in Benzol, Ligroin.

**2-[4-Nitro-benzylamino]-benzoesäure, N-[4-Nitro-benzyl]-anthranilsäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus Anthranilsäure und 4-Nitro-benzylchlorid durch Erhitzen in Toluol (P., *B.* 37, 594) oder in Wasser unter Zusatz von Kaliumcarbonat (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 39, 3237). — Krystalle (aus Aceton). F: 208—210° (P.), 214° (Hou., Br.).

**2-[asymm.-m-Xylidino]-benzoesäure, N-[2.4-Dimethyl-phenyl]-anthranilsäure, 2.4-Dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')**  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium (Bd. IX, S. 334) mit 20 g asym. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) auf 190—200° in Gegenwart von 2 g Kaliumcarbonat und 0,02 g Kupferchlorür oder Kupfer (ULLMANN, BADER, *A.* 355, 326). Aus 5-Amino-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 449) durch Diazotierung und Behandeln der Diazoverbindung mit Zinnchlorür in stark salzsaure Lösung (KAUFMANN, *A.* 279, 284). — Nadeln (aus Benzol oder 50%igem Alkohol). F: 182° (K.), 187° (U., B.). Leicht löslich in Äther und Alkohol (K.; U., B.). — Beim Erwärmen mit Schwefelsäure (D: 1,8) entsteht 2.4-Dimethyl-acridon (Syst. No. 3187) (K.). —  $\text{AgC}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}$  (K.).

**2- $\alpha$ -Naphthylamino-benzoesäure, N- $\alpha$ -Naphthyl-anthranilsäure**  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 8-stdg. Erhitzen von anthranilsaurem Natrium mit  $\alpha$ -Brom-naphthalin (Bd. V, S. 547) und Wasser bei Gegenwart von etwas Kupfer im Druckrohr auf 145° (HOUBEN, BRASSERT, *B.* 39, 3239). Durch Erhitzen von 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 5 g  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) in 15 ccm Isoamylalkohol in Gegenwart von 1,3 g Kaliumcarbonat und 0,1 g Kupfer (ULLMANN, RASETTI, *A.* 355, 348). Beim Kochen von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit  $\alpha$ -Naphthylamin und Wasser in Gegenwart von etwas Kupfer (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; C. 1903 II, 1097). — Blättchen oder Nadeln (aus Benzol + Ligroin oder aus Alkohol). F: 204—206° (Hou., Br.), 205° bis 206° (Hö. F.), 208° (U., R.). Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in Ligroin und heißem Wasser, leicht in Benzol, Alkohol, Eisessig (U., R.; Hö. F.). Die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen gelb und fluoresciert dann blaugrün (U., R.).

**2- $\beta$ -Naphthylamino-benzoesäure, N- $\beta$ -Naphthyl-anthranilsäure**  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Neben Phenyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), Anthranilsäure und Natriumdisulfit durch Erhitzen auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 279). Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und etwas Kupfer (ULLMANN, RASETTI, *A.* 355, 350). Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung von 2-chlor-benzoesaurem Kalium mit  $\beta$ -Naphthylamin in Gegenwart von metallischem Kupfer im geschlossenen Gefäß auf etwa 120—125° (Höchster Farbw., D. R. P. 145189; C. 1903 II, 1097). — Nadeln (aus Alkohol oder Aceton). F: 208° (B., S.), 208—209° (H. F.), 212° (U., R.). Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in heißem Benzol, Alkohol und Aceton (U., R.).

**2-[ $\beta$ -Oxy-äthylamino]-benzoesäure, N-[ $\beta$ -Oxy-äthyl]-anthranilsäure**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus anthranilsaurem Natrium und Glykolchlorhydrin (Bd. I, S. 337) durch Erhitzen in Gegenwart von Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 163043; C. 1905 II, 1062). — Nadeln (aus Benzol). F: 143°. — Bei der Alkalischemelze entsteht Indoxyl (Syst. No. 3113) (B. A. S. F., D. R. P. 171172; C. 1906 II, 386).

**2'-Oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 5 g 2-chlor-benzoesaurem Kalium und 7 g 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) in 25 ccm Isoamylalkohol in Gegenwart von 0,1 g Kupfer beim Kochen (ULLMANN, KIPPER, *A.* 355, 342). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 190°. Fast unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Ligroin, schwer in Alkohol und Benzol in der Kälte, sehr leicht in der Siedehitze.

**2-o-Anisidino-benzoesäure, 2'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 2-chlor-benzoesaurem Kalium und

o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupferpulver (U., K., A. 355, 343). — Nadeln (aus Benzol). F: 176°. Sehr wenig löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol und Eisessig. — Geht beim Erhitzen auf 240–260° in 2-Methoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 366) über.

2-m-Anisidino-benzoesäure, 3'-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)  $C_{14}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-chlor-benzoesäurem Kalium und m-Anisidin (Bd. XIII, S. 404) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupferpulver (U., K., A. 355, 345). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 132°. Unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol.

2-p-Phenetidino-benzoesäure, 4'-Äthoxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)  $C_{14}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-chlor-benzoesäurem Kalium und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von Kupferpulver (U., K., A. 355, 346). — Nadeln (aus verd. Eisessig). F: 209°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Eisessig.

2-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzylamino]-benzoesäure, N-[3.5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-anthranilsäure  $C_{14}H_{11}O_3NBr_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen der benzolischen Lösung von 3.5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) und Anthranilsäure (AUWERS, ULBRICH, A. 332, 194). — Krystall: (aus Methylalkohol + Benzol). F: 175° bis 178°. Leicht löslich in heißem Methylalkohol (mit blauer Fluorescenz), ziemlich löslich in heißem Eisessig und Benzol, sehr wenig in Petroläther.

Verbindung aus Anthranilsäure, Formaldehyd und schwefliger Säure („ω-Sulfo-methylantranilsäure“)  $C_8H_7O_3NS = (HO_2S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Das saure Natriumsalz entsteht, wenn man anthranilsaures Natrium in wäbr. Lösung unter Eiskühlung mit Formaldehyd behandelt, die Lösung mit Salzsäure fällt und auf das Reaktionsprodukt (F: 165°) Natriumdisulfit bei 80–90° einwirken läßt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132621; C. 1902 II, 316). Das neutrale Natriumsalz entsteht beim Eintragen von N.N'-Methylen-di-anthranilsäure (s. u.) in eine 80–90° warme Natriumsulfit-Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 156760; C. 1905 I, 312). Das neutrale bzw. saure Natriumsalz entsteht durch Einw. von Natriumsulfit bzw. Natriumdisulfit auf Anthranilsäureformalid  $C_8H_7O_3NS$  (Syst. No. 4278)

(B. A. S. F., D. R. P. 155628; C. 1904 II, 1444; vgl. VILLIGER, B. 42, 3535). — Die freie Säure krystallisiert aus Alkohol in gelben Krystallblättern; F: 195° (B. A. S. F., D. R. P. 132621). — Gibt mit wäbr. Cyankaliumlösung N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349) (B. A. S. F., D. R. P. 132621). — Saures Natriumsalz. Gelblichweiße Nadeln oder Blättchen (B. A. S. F., D. R. P. 156760).

N.N'-Methylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Methylen-di-anthranilsäure  $C_{12}H_{11}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. fein gepulverter, mit Alkohol angerührter Anthranilsäure und 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in 40%iger wäbr. Lösung bei Zimmertemperatur (HELLER, FESSELMANN, A. 324, 122; HELLER, D. R. P. 138393; C. 1903 I, 372; BISCHOFF, REINFELD, B. 36, 50). — Krystallpulver (aus Aceton). F: 158° (Gasentw.); sehr wenig löslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform, leichter in Eisessig, leicht in Alkohol (H., F.). — Gibt beim Kochen mit Wasser oder verd. Mineralsäuren Formaldehyd ab (B., R.). Geht beim Erhitzen mit Eisessig, beim Kochen mit einer Lösung von Natriumacetat sowie bei längerem Stehen mit Soda- oder Alkalilösung in eine komplexe, in Sodalösung und beim Erwärmen in Säuren lösliche Verbindung über (H., F.). Liefert beim Erhitzen mit verd. Salzsäure 4.4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonensäure-(3.3') (Syst. No. 1908) (H., F.). Methylenanthranilsäure gibt mit Natriumsulfitlösung Anthranilsäure und neutrales „ω-sulfo-methylantranilsäures“ Natrium (s. o.) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156760; C. 1905 I, 312). Bei Einw. von Cyankaliumlösung entsteht schon in der Kälte N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349) (H., F.). Gibt durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser das saure Natriumsalz der Acetylanthranilsäure  $NaC_8H_7O_4N + C_6H_5O_2N$  (H., F.; H., B. 49 [1916], 524). Beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin entsteht „Benzoylanthranil“ (Syst. No. 4283) (H., F.).

Dimethylester  $C_{12}H_{13}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Anthranilsäuremethylester und Formaldehyd mit oder ohne Gegenwart von Alkohol (MEHNER, J. pr. [2] 63, 244; 65, 533; vgl. H. ERDMANN, J. pr. [2] 63, 387, 569; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; C. 1902 II, 1351). — Krystalle (aus Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff). Wird beim Reiben stark elektrisch (M., J. pr. [2] 65, 535; E.). Schmilzt, langsam erhitzt, bei 116–118°, rasch erhitzt gegen 120° (M., J. pr. [2] 65, 533). Kp: 290° (Zers.) (M., J. pr.



[2] 63, 244). Die Lösungen fluorescieren blau (M., J. pr. [2] 63, 244). — Spaltet bei 100° allmählich Formaldehyd ab (M., J. pr. [2] 63, 244). Wäßr. Natronlauge verändert nicht; siedende alkoholische liefert Anthranilsäure (M., J. pr. [2] 63, 247). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 140° entstehen Anthranilsäure-methylester und Hexamethylen-tetramin (Bd. I, S. 583) (M., J. pr. [2] 63, 246). Methylendianthranilsäure-dimethylester liefert mit Chlorwasserstoff in trockenem Äther Anthranilsäuremethylester-hydrochlorid (M., J. pr. [2] 63, 246). Wird von 15%iger wäßr. Salzsäure bei kurzem Erwärmen zu 4,4'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester (Syst. No. 1908) umgelagert (M., J. pr. [2] 63, 248).

Anthranilsäureformalid  $C_8H_7O_2N = C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{matrix}$  s. Syst. No. 4278.

Polymere 2-Methylenamino-benzoesäure, polymere Methylenanthranilsäure  $(C_8H_7O_2N)_x = (CH_2:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_x$ . B. Durch Erwärmen von Anthranilsäure in Eisessig mit Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) (Houben, Arnold, B. 41, 1569). — Goldgelbes Pulver (aus wenig kaltem Pyridin durch absol. Äther); färbt sich bei 190° dunkel; geht bei 210° in eine rotbraune, undurchsichtige Flüssigkeit über. Löslich in Ameisensäure und Essigsäure, schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Amylalkohol, so gut wie unlöslich in Äther, Ligroin und Benzol. Löslich in Basen und Mineralsäuren. — Gibt in salzsaurer Lösung mit Cyankalium wenig N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349).

Polymeres 2-Methylenamino-benzonitril, polymeres Methylenanthranilsäure-nitril  $(C_8H_5N_2)_x = (CH_2:N \cdot C_6H_4 \cdot CN)_x$ . B. Aus Anthranilsäure-nitril (S. 322) in Aceton mit 40%iger Formaldehydlösung (Reissert, Grube, B. 42, 3712). — Nadeln (aus Aceton). F: 211–212°. Unlöslich in Alkohol, Benzol, Äther, Petroläther. — Wird durch Eisessig zersetzt.

N.N'-[β,β-Trichlor-äthyliden]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-[β,β-Trichlor-äthyliden]-di-anthranilsäure („Chloraldianthranilsäure“)  $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_2 = Cl_2C \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Bei Einw. von Chloral auf 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure (Niemcewicz, B. 35, 3898), vorteilhaft in siedendem Benzol (Wheeler, Dickson, Am. Soc. 30, 140). — Krystallpulver (aus Äther durch Ligroin gefällt). F: 165° (N.; Wh., D.). Löslich in Alkohol, siedendem Äther, Alkalilauge und Ammoniak, unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (N.). — Wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Entwicklung von Chlorwasserstoff zersetzt (N.). Konzentrierte Salpetersäure liefert N-[β,β-Trichlor-äthyliden]-3,5-dinitro-anthranilsäure (S. 382) (N.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) (Wh., D.). Bei der Einw. von 4 At.-Gew. Brom in Eisessig entsteht 5-Brom-anthranilsäure (Wh., Am. Soc. 31, 567).

N.N'-Äthyliden-bis-[2-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Äthyliden-dianthranilsäure-dimethylester  $C_{18}H_{15}O_4N_2 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3)_2$ . B. Aus Anthranilsäure-methylester und Acetaldehyd in Äther oder Alkohol (Mehner, J. pr. [2] 63, 258). — Blau fluoreszierende Krystalle. F: 130–131°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, heißem Ligroin, wenig löslich in Äther, in Wasser unlöslich. — Zersetzt sich beim Stehen. Wird von alkoholischer oder wäßriger oder benzolischer Salzsäure unter Bildung von Anthranilsäure-methylester gespalten. Mit Benzoylchlorid in Pyridin entsteht N-Benzoyl-anthranilsäure-methylester (S. 341).

2-Äthylidenamino-benzoesäure, Äthyliden-anthranilsäure  $C_8H_7O_2N = CH_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei allmählichem Verreiben unter Kühlung von Anthranilsäure und Acetaldehyd (Niemcewicz, Orzechowski, B. 28, 2811). — Krystalle (aus Äther) die zwischen 100 und 140° schmolzen. Zersetzt sich schon bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Äther in die Komponenten.

2-[β,β-Trichlor-äthylidenamino]-benzoesäure, [β,β-Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure („Chloralanthranilsäure“)  $C_8H_5O_2NCl_2 = Cl_2C \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus äquimolekularen Mengen von Anthranilsäure und Chloral in siedendem Benzol (Wheeler, Dickson, Am. Soc. 30, 140; vgl. Niemcewicz, Orzechowski, B. 28, 2812). — Tafeln (aus Äther oder Benzol). Rhombisch(?) (Fock, B. 28, 2812; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 513). F: 152° (N., O.; Wh., D.). Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in organischen Solvenzien namentlich beim Kochen (N., O.). — Zerfällt beim Behandeln mit Säuren und Alkalien oder mit siedendem Wasser in Anthranilsäure und Chloroform (N., O.). Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht 5-Brom-anthranilsäure (Wh., Am. Soc. 31, 567). Bei der Einw. von Cyankalium und Wasser entsteht N-Dichloracetyl-anthranilsäure (S. 338) (Gärtner, A. 336, 236). Mit Phenylhydrazin und Schwefelsäure in Alkohol entsteht 2-Carboxy-phenyliminoessigsäure-phenylhydrazid  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2048); analog entsteht mit salzsäurem Semicarbazid 1-[2-Carboxy-phenyliminoacetyl]-semicarbazid (S. 355) (G., A. 332, 233, 243).

2-Propylidenamino-benzoesäure, Propyliden-anthranilsäure  $C_{10}H_{11}O_2N = C_3H_7 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und 1 Mol.-Gew. Propionaldehyd bei gewöhn-



licher Temperatur (NIEMENTOWSKI, ORZECOWSKI, B. 28, 2813). — Gelbes Pulver. F: 115°. Sehr leicht löslich in organischen Solvenzien mit blauer Fluorescenz; unlöslich in Mineralsäuren, löslich in Alkalien. — Bei längerem Erhitzen auf 100° entstehen 3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3260) und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein-[2-carboxy-anil] (s. u.).

**2-Isopropylidenamino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid**, Isopropyliden-anthranilsäure-isopropylidenhydrazid  $C_{13}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:C(CH_3)_2$ . B. Durch Auflösen von Anthranilsäure-hydrazid (S. 323) in überschüssigem Aceton (THODE, J. pr. [2] 69, 98). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 244°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Aceton.

**2-Önanthylidenamino-benzoesäure**, Önanthyliden-anthranilsäure  $C_{14}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot [CH_2]_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht beim Erhitzen von Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Önanthaldehyd (Bd. I, S. 695) bis zum Schmelzen (NIEMENTOWSKI, ORZECOWSKI, B. 28, 2817). Bei längerem Erhitzen der dimeren Önanthylidenanthranilsäure (s. u.) auf ca. 183° (N., O.). — Krystalle (aus Äther). F: 93°. Unlöslich in kaltem Wasser und Mineralsäuren, löslich in Alkalien. Viel leichter löslich in organischen Solvenzien als die dimere Verbindung. — Zerfällt bei 30-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf 200° unter Bildung von 4-Oxy-3-n-ämyl-chinolin (Syst. No. 3114). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure oder Kalilauge entsteht 3-n-Ämyl-2-n-hexyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3261). Diese entsteht ferner aus Önanthylidenanthranilsäure beim Erwärmen mit Önanthaldehyd oder beim Kochen mit Essigsäureanhydrid.

Dimere Önanthylidenanthranilsäure  $C_{28}H_{39}O_4N_2$ . B. Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Önanthaldehyd; man erwärmt schließlich gelinde (N., O., B. 28, 2816). — Nadeln (aus Äther). F: 183°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in organischen Solvenzien. Unlöslich in kalten Mineralsäuren, sehr leicht löslich in Alkalien. Geht bei längerem Erhitzen auf etwa 183° in Önanthylidenanthranilsäure über.

Verbindung  $C_{21}H_{29}O_3N_2(?)$  aus Anthranilsäure und Önanthaldehyd s. S. 317.

**2-[ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -pentenylidenamino]-benzoesäure**, [ $\beta$ -Methyl- $\beta$ -pentenyliden]-anthranilsäure,  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-acrolein-[2-carboxy-anil]  $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben 3-Methyl-2-äthyl-chinolin-carbonsäure-(8) (Syst. No. 3260) beim Erhitzen von Propylidenanthranilsäure (S. 333) auf 100° (NIEMENTOWSKI, ORZECOWSKI, B. 28, 2814). — Nicht rein erhalten. Bernstein gelbe Masse (aus Äther). Erweicht bei 100° und zersetzt sich gegen 105°. — Liefert beim Erhitzen 3-Methyl-2-äthyl-chinolin (Syst. No. 3081).

**2-Cyclohexylidenamino-benzoesäure**, Cyclohexylidenanthranilsäure  $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_{10}:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Anthranilsäure und Cyclohexanon (Bd. VII, S. 8) auf 120° (TIEDTKE, B. 42, 624). — Krystalle (aus Benzol). F: 142–148°. Sehr wenig löslich in kaltem Benzol. Zersetzt sich schon bei kurzem Liegen. Liefert beim Erhitzen auf 220° 1.2.3.4-Tetrahydro-acridon (Syst. No. 3185), Kohlendioxyd, Anilin und Cyclohexanon.

**2-Benzalamino-benzoesäure**, Benzalanthranilsäure  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus trockner Anthranilsäure und Benzaldehyd (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; C. 1905 I, 316). — F: 130°. — Liefert mit wäßr. Blausäure und Methylalkohol bei 60–75° N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-anthranilsäure (S. 473).

**2-[2-Nitro-benzalamino]-benzoesäure**, [2-Nitro-benzal]-anthranilsäure  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 2-stdg. Kochen von Anthranilsäure und 2-Nitro-benzaldehyd in Alkohol (PAWLEWSKI, B. 37, 595). — Ziegelfarbige Nadelchen (aus Alkohol). F: 167–168°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol mit gelber Farbe, schwer in Äther, Wasser, unlöslich in Ligroin.

**2-[3-Nitro-benzalamino]-benzoesäure**, [3-Nitro-benzal]-anthranilsäure  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (P., B. 37, 595). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 198–200°.

**2-[4-Nitro-benzalamino]-benzoesäure**, [4-Nitro-benzal]-anthranilsäure  $C_{14}H_{10}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei 2-stdg. Kochen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und 4-Nitro-benzaldehyd in alkoh. Lösung (P., B. 38, 1685). — Gelbliche oder rötliche Schuppen oder Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 165–167°.

**2-Cinnamalamino-benzoesäure**, Cinnamalanthranilsäure  $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 20 Minuten langes Erwärmen von Anthranilsäure und Zimtaldehyd in Toluol-Lösung (P., B. 37, 595). — Goldgelbe Tafelchen (aus Toluol). F: 163° bis 164°.

**2-[ $\beta$ -Propionyl-äthylamino]-benzoesäure, N-[ $\beta$ -Propionyl-äthyl]-anthranilsäure, Äthyl-[ $\beta$ -(2-carboxy-anilino)-äthyl]-keton**  $C_{13}H_{15}O_3N = C_2H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und Äthylvinylketon (Bd. I, S. 731) bei etwa 60° (BLAISE, MAIRE, *Bl.* [4] 3, 661). — Nadeln. F: 106°. Die Benzollösung fluoresziert schön violett.

**2-Salicylalamino-benzoesäure, Salicylalanthranilsäure**  $C_{14}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 15–20 Minuten langes Kochen von Anthranilsäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in Toluol-Lösung (PAWLEWSKI, *B.* 37, 595). — Hellrote mikroskopische Krystalle (aus Wasser). F: 202–204°. Ziemlich löslich mit gelber Farbe.

**2-Desylamino-benzoesäure, N-Desyl-anthranilsäure, Phenyl-[ $\alpha$ -(2-carboxy-anilino)-benzyl]-keton**  $C_{21}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und Benzoin (Bd. VIII, S. 167) am Rückflußkühler (WĘCKOWICZ, *B.* 41, 4144). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 231–232°. In der Wärme ziemlich schwer löslich in Alkohol, Methylalkohol, Essigsäure, Chloroform, Benzol, Nitrobenzol, sehr leicht löslich in kaltem Aceton. Löslich in verd. Alkalien, sehr leicht in alkoh. Kali- oder Natron-Lösung mit gelber Farbe. Die Lösung in konz. Schwefelsäure gibt bei Zusatz von Salpetersäure eine tiefrote Färbung. — N-Desyl-anthranilsäure gibt mit konz. Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure ein Tetranitroderivat(?) (s. u.). Gibt mit Phenylhydrazin beim Erwärmen in Essigsäure die Verbindung  $C_{33}H_{27}N_5$  (s. u.). —  $AgC_{21}H_{15}O_3N$ . Gelblich, amorph. Schwärzt sich im Licht. Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Ca(C_{21}H_{15}O_3N)_2$ . Gelblich, amorph. Erweicht bei 110°, schmilzt bei 120–125°. Löslich in Alkohol und Aceton. —  $Mg(C_{21}H_{15}O_3N)_2$ . Gelblich. Löslich in Alkohol und Aceton.

**Tetranitro-[N-desyl-anthranilsäure](?)**  $C_{31}H_{13}O_{11}N_5 = C_{21}H_{15}O_3N(NO_2)_4$ . B. Aus N-Desyl-anthranilsäure durch Eintragen in ein Gemisch von konz. Schwefelsäure mit rauchender Salpetersäure (W., *B.* 41, 4146). — Ziegelrot. Zieht sich oberhalb 85° zusammen, verfärbt sich ein wenig und schäumt zwischen 105–130° auf. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Chloroform, siedender Essigsäure; löslich in Ammoniak und Alkalien mit braunroter Farbe.

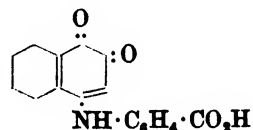
**Verbindung  $C_{33}H_{27}N_5$** . B. Aus N-Desyl-anthranilsäure und Phenylhydrazin beim Erwärmen in Essigsäure (W., *B.* 41, 4146). — Krystalle (aus Eisessig). F: 229–230°. In gewöhnlichen Solvenzien schwer löslich, leicht in kaltem Aceton und warmem Benzol; unlöslich in Alkalien und verd. Säuren; leicht löslich in kalter, konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelvioletter Färbung, die auf Zusatz von wenig Salpetersäure in Grün übergeht.

**2-[ $\beta$ -Oximino- $\alpha\beta$ -diphenyl-äthylamino]-benzoesäure, N-[ $\beta$ -Oximino- $\alpha\beta$ -diphenyl-äthyl]-anthranilsäure, Phenyl-[ $\alpha$ -(2-carboxy-anilino)-benzyl]-ketoxim**  $C_{21}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot C(N:OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Desyl-anthranilsäure in Alkohol mit salzsauren Hydroxylamin und Natronlauge (WĘCKOWICZ, *B.* 41, 4145). — Nadeln und Säulen (aus verd. Methylalkohol). F: 185–186°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Essigsäure, schwer in Chloroform, Benzol; alle Lösungen zeigen violette Fluorescenz. Löslich in kaltem Ammoniak, Alkalilauge und in warmer Sodalösung.

**2-Chinonylamino-benzoesäure, N-Chinonyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-anilino]-chinon**  $C_{13}H_9O_4N = (O:)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben N,N'-[Chinonylen-(2.5)]-dianthranilsäure (S. 357) beim Erwärmen von Chinon und Anthranilsäure in Alkohol (VILLE, ASTRE, *C. r.* 120, 685; A., *Bl.* [3] 15, 1025). — Schwarz; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol (V., A.) und Essigester (A.).

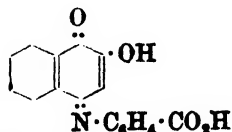
**2-Vanillalamino-benzoesäure, Vanillalanthranilsäure**  $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und Vanillin (PAWLEWSKI, *B.* 37, 596). — Kanariengelbe amorphe Masse. F: 172–174°. Ziemlich löslich in siedendem Wasser; ziemlich schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Riecht vanillinartig.

**2-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)-amino]-benzoesäure, N-[Naphthochinon-(1.2)-yl-(4)]-anthranilsäure, 4-[2-Carboxy-anilino]-naphthochinon-(1.2)**  $C_{17}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen (auf 100°) von 1 Tl. Anthranilsäure, gelöst in 20%igem Alkohol, mit 2 Tln. des Kaliumsalzes der Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330), gelöst in Wasser (LAGODZINSKI, HARDIN, *B.* 27, 3073). — Dunkelrote Nadeln (aus Alkohol). F: 250°. Löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge oder Säuren in Anthranilsäure und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4) (Bd. VIII, S. 300). Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 190° in das Acridinderivat  $(O:)_2C_{16}H_8 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C_6H_4$  (Syst. No. 3237) über.



**Methylester**  $C_{15}H_{13}O_4N = (O:)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der Säure beim Erwärmen mit Methyljodid (L., H., *B.* 27, 3073). — Dunkelrote Krystalle. F: 188°.

**2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-[2-carboxy-anil]-(4)**  $C_{17}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man trägt in eine heiße Lösung von 1 Tl. Naphthochinon-(1.2) (Bd. VII, S. 709) in 10 Tln. Eisessig  $1\frac{1}{2}$  Tle. Anthranilsäure ein und kocht 5 Minuten lang (L., H., B. 27, 3072). — Dunkelrote metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 270—271°. Löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Zerfällt bei längerem Erhitzen mit verd. Mineralsäuren in Anthranilsäure und 2-Oxy-naphthochinon-(1.4).



[d-Glykose]-[2-carboxy-anil]  $C_{15}H_{17}O_7N = C_6H_{13}O_5:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_{11}O_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus d-Glykose (Bd. I, S. 879) und Anthranilsäure bei gewöhnlicher Temperatur in verd. Alkohol (IRVINE, GILMOUR, Soc. 95, 1553). — Nadeln mit 1 Mol. Wasser. F: 128—130°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Ist in methylalkoholischer Lösung rechtsdrehend und zeigt infolge teilweisen Überganges in ein Stereoisomeres Mutarotation. —  $NaC_{15}H_{16}O_7N$ . Amorph. Sehr zerfließlich.

b) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Mono- und Dicarbonsäuren.

**2-Formamino-benzoesäure, N-Formyl-anthranilsäure**  $C_9H_7O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-chinazolindihydrid

$C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagdown N = CH \end{matrix}$  (Syst. No. 3568) (vgl. R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, B. 35, 3476)

beim Kochen gleicher Mengen Isatosäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown NH \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 4298) und Ameisensäure (E. v. MEYER, BELLMANN, J. pr. [2] 33, 23). Entsteht auch beim Erhitzen von Anthranilsäure mit Ameisensäure (E. v. M., BE., J. pr. [2] 33, 24, 25). Siehe ferner S. 313 Anm. — Nadeln. Enthält, bei 100° getrocknet, noch  $\frac{1}{2} H_2O$  (E. v. M., BE.). F: 168° (E. v. M., BE.), 169° (R. A., O. SCH.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, löslich in Äther (E. v. M., BE.). Löst sich leicht in Salzsäure; beim Verdunsten der Lösung entstehen Ameisensäure und salzsaure Anthranilsäure (E. v. M., BE.). Wird auch, aber viel langsamer, durch kochendes Wasser verseift (E. v. M., BE.). Beim Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 130° bis 140° erfolgt Spaltung in Ameisensäure, Kohlendioxyd und Anilin (E. v. M., BE.). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes entsteht 4-Oxo-chinazolindihydrid  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown N = CH \end{matrix}$  (Syst. No. 3568) (BISCHLER, BURKART, B. 26, 1349). N-Formyl-anthranilsäure liefert beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck auf 190—200° 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-chinazolindihydrid (R. A., O. SCH.).

**Methylester**  $C_9H_9O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-methylester und wasserfreier Ameisensäure (O. SCHMIDT, Ph. Ch. 58, 515) im Druckrohr bei 130° (MEHNER, J. pr. [2] 64, 80). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 54° (M.), 42—43°; Kp<sub>12</sub>: 169,8° bis 170°; D<sub>4</sub><sup>20</sup>: 1,2334; n<sub>D</sub><sup>20</sup>: 1,57776 (O. SCH., B. 36, 2476; Ph. Ch. 58, 515, 522, 523). Molekularrefraktion: O. SCH., B. 36, 2476; Ph. Ch. 58, 523; vgl. BAUHL, Ph. Ch. 59, 508. — Gibt mit Phosphorpentoxyd Isonitrilgeruch (M.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{11}O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester mit überschüssiger Ameisensäure (oder mit Glycerin und wasserfreier Oxalsäure) im Druckrohr bei 125—130° (MEHNER, J. pr. [2] 64, 77). Neben N-Formyl-anthranilsäure-methylester und anderen Produkten aus Anthranilsäure-methylester und Ameisensäure-äthylester bei Behandlung mit Natrium (M., J. pr. [2] 64, 70; vgl. H. ERDMANN, J. pr. [2] 63, 386). — Prismen (aus Ligroin). F: 57° (M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, heißem Ligroin, weniger in kaltem Ligroin, unlöslich in Wasser (M.). — Gibt mit Phosphorpentoxyd Isonitrilgeruch (M.). Bei Behandlung mit Nitrit und Salzsäure findet unter Abspaltung der Formylgruppe Diazotierung statt; die entstandene Diazoverbindung reagiert mit Anilin unter Bildung von Diazoaminobenzol-carbonsäure-(2)-äthylester (Syst. No. 2236) (M.; vgl. H. E.).

**Amid**  $C_9H_9O_3N_2 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Vermischen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäureamid mit  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. 95%iger Ameisensäure (WEDDIGE, J. pr. [2] 31, 125; KNAPE, J. pr. [2] 43, 213). — Rhomboederähnliche Krystalle oder Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 123° (W.; K.). Sehr leicht löslich in Aceton, leicht in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Ligroin (K.). — Geht beim Erhitzen über 170° (W.; K.) oder beim Kochen mit Wasser oder verd. Alkalien (K.) in 4-Oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

**Methylamid**  $C_9H_{10}O_3N_2 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-methylamid und Ameisensäure (KNAPE, J. pr. [2] 43, 221). — Nadelchen (aus Benzol). F: 111—112°. Äußerst leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr leicht in warmem Äther

und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Geht bei 190—200° allmählich in 3-Methyl-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

[N.N'-Oxymethylen-bis-(2-amino-benzoesäure)]-diamid, [N.N'-Oxymethylen-di-anthranilsäure]-diamid  $C_{15}H_{16}O_4N_4 = (H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2CH \cdot OH$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid mit 1 Mol.-Gew. 95%iger Ameisensäure (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 217). — Täfelchen (aus Wasser). F: 135°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, schwer in kaltem Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Bei längerem Kochen mit Wasser oder verd. Natronlauge entsteht 4-Oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568). Beim Erhitzen mit Methyljodid, Ätzkali und Methylalkohol im Druckrohr auf 100° entstehen Anthranilsäure-amid und 3-Methyl-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568).

2 - [Formylmethylamino] - benzoessäure, N-Methyl-N-formyl-anthranilsäure  $C_9H_9O_3N = OHC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Methyl-chinoliniumhalogeniden (Syst. No. 3077) durch Oxydation mit Manganaten oder Permanganaten in wäsr. Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 139393, 145601; C. 1903 I, 745; II, 1225). Durch Oxydation des sauren N-Methyl-chinoliniumsulfats mit Calciumpermanganat in Wasser bei 60° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* 36, 1805). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (H. F.), 168,5—169° (ULL., Uz.). Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol, Chloroform (ULL., Uz.). — Die Alkali- oder Erdalkalisalze geben beim Schmelzen mit Natriumamid Indoxyl (Syst. No. 3113) (H. F.).

Amid  $C_9H_{10}O_2N_2 = OHC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure-amid und Ameisensäure im Druckrohr bei 100° (KNAPE, *J. pr.* [2] 43, 226). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113°.

2 - [Formyläthylamino] - benzoessäure, N-Äthyl-N-formyl-anthranilsäure  $C_{10}H_{11}O_3N = OHC \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von N-Äthyl-chinoliniumbromid mit Calciumpermanganat in Wasser bei 60° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* 36, 1806). — F: 119,5°. Leicht löslich in siedendem Wasser, löslich in siedendem Alkohol, Benzol und Äther.

2 - [Formylbenzylamino] - benzoessäure, N-Benzyl-N-formyl-anthranilsäure  $C_{15}H_{13}O_3N = OHC \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Benzoessäure und N-Benzyl-anthranilsäure durch Oxydation von N-Benzyl-chinoliniumchlorid mit Kaliumpermanganat und Eindampfen der Lösung (CLAUS, GLYCKHERR, *B.* 16, 1285). — Nadeln (aus Wasser); Tafeln (aus Alkohol). F: 196°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, reichlich in kochendem Alkohol. — Wird von alkoh. Kali leicht zerlegt in Ameisensäure und N-Benzyl-anthranilsäure.

2 - [Formylphenacylamino] - benzoessäure, N-Phenacyl-N-formyl-anthranilsäure  $C_{15}H_{13}O_4N = OHC \cdot N(CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben viel Benzoessäure und Chinolin beim allmählichen Eintragen von 16 g Kaliumpermanganat, gelöst in 600 g Wasser, in eine Lösung von 10 g N-Phenacyl-chinoliniumbromid in 1200 g Wasser (BAMBERGER, *B.* 20, 3342). — Täfelchen (aus verd. Alkohol). F: 184°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure wird Ameisensäure abgespalten.

2 - Acetamino - benzoessäure, N-Acetyl-anthranilsäure  $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von etwas Essigsäure (BEDSON, KING, *Soc.* 37, 753) oder besser in Gegenwart von Magnesiumsulfat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 94629; *Frdl.* 4, 146) oder gesättigten wäsrigen Alkalisalzlösungen, z. B. Kaliumchlorid-Lösung (GOLDENBERG, GEROMONT & Co., D. R. P. 119462; C. 1901 I, 867). Bei der Oxydation von Acet-o-toluidid mit Calciumpermanganat in Wasser bei 90—95° (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* 36, 1800). Aus Anthranilsäure und Essigsäureanhydrid in Benzol (KAUFMANN, *B.* 42, 3482). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf die wäsr. Lösung eines anthranilsauren Salzes (Höchstes Farbw., D. R. P. 129000; C. 1902 I, 686; A. LUMIÈRE, L. LUMIÈRE, BARBIER, *Bl.* [3] 33, 786). Durch Behandlung des Silbersalzes der Anthranilsäure mit Acetylchlorid (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 222). Durch Übergießen von Anthranilsäure mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* 31, 663). Aus N-Dichloracetyl-anthranilsäure durch Reduktion mit Natriumamalgam in neutraler oder schwach saurer Lösung (GIÄRTNER, *A.* 336, 239). Bei der Oxydation von 2-Methyl-indol (Syst. No. 3070) mit alkal. Permanganatlösung (JACKSON, *B.* 14, 885). Aus 2-Methyl-3-formyl-indol (Syst. No. 3184) mit schwach alkal. Kaliumpermanganatlösung (PLANCHER, PONTI, *R. A. L.* [5] 16 I, 133). Bei der Oxydation von 1-Acetyl-isatin (Syst. No. 3206) mit Chromsäure und Eisessig (E. v. MEYER, BELLMANN, *J. pr.* [2] 33, 31). Aus Chinaldin (Syst. No. 3079) mit Permanganatlösung (DOEBNER, v. MILLER, *B.* 15, 3077). Aus N-Acetyl- $\beta$ - $\gamma$ -benzisoaxazon  $C_8H_6 \cdot \begin{matrix} CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CO \cdot CH_3) \end{matrix} \cdot O$  (Syst. No. 4278) durch Reduktion mit amalgamiertem Aluminium in siedendem wäsrigem Äther (BAMBERGER, PYMAN, *B.* 42, 2322). Beim Kochen

von „Acetylanthranil“  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = \dot{C} \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4279) mit Wasser (BREDT, HOF, B. 33, 29; vgl. JACKSON, B. 14, 886; BOGERT, GOTTHELF, *Am. Soc.* 22, 534). — Nadeln (aus Eisessig). Rhombisch bipyramidal (FLETCHER, *Soc.* 37, 754; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 513). F: 184—186° (PAWLEWSKI), 185° (DOE., v. MI.; H. ERDMANN, B. 32, 3572; A. LU., L. LU., BA.). Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser, in Alkohol, Benzol und Äther (DOE., v. MI.) sowie in Aceton und heißem Eisessig (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 27, 1478). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ , ermittelt durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit, bei 25°:  $2,36 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 263). Elektrisches Leitvermögen des Natriumsalzes: OSTWALD, *Ph. Ch.* 1, 101. — N-Acetyl-anthranilsäure gibt beim Erhitzen unter stark vermindertem Druck „Acetylanthranil“ (Syst. No. 4279) und 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-

2-methyl-chinazolindihydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = \dot{C} \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3568) (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, B. 35, 3474). Durch Einw. von Phosphorpentachlorid in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid auf N-Acetyl-anthranilsäure und Behandlung des Reaktionsproduktes mit kochendem Wasser wird N-Dichloracetyl-anthranilsäure gebildet (JACKSON, B. 14, 887). N-Acetyl-anthranilsäure liefert bei der Behandlung mit Phosphoroxychlorid ohne Verdünnungsmittel unter intermediärer Bildung von „Acetylanthranil“ 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3)-[2-carboxy-anilid] (Syst. No. 3341; vgl. HELLER, GRUNDMANN, B. 56 [1923], 200); in Toluollösung wird daneben noch 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ N = \dot{C} \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3568) gebildet (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, B. 35, 3463, 3464). Gibt mit Brom in Kaliumbromid-Lösung N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure (BOGERT, HAND). Wird durch konz. Salzsäure leicht in Anthranilsäure und Essigsäure gespalten (BEDSON, KING, *Soc.* 37, 755). Beim Erhitzen der N-acetyl-anthranilsäuren Salze mit wasserfreiem Alkali oder Erdalkali über 150° entsteht quantitativ 2,4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117167; C. 1901 I, 236). Liefert beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° „Acetylanthranil“ und 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, B. 35, 3473, 3474). Gibt mit Phenylisocyanat in siedendem Benzol N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff (S. 347) (FORTMANN, *J. pr.* [2] 55, 135). — Saures Natriumsalz  $NaC_6H_4O_2N + C_6H_5O_2N$ . B. Wurde durch Kochen von N-N'-Methylen-di-anthranilsäure (S. 332) mit Acetanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser erhalten (HELLER, FIESSLMANN, A. 324, 125; HE., B. 49 [1916], 524). Krystallpulver. F: 284° (Zers.) (HE., F.). —  $AgC_6H_4O_2N$ . Prismen (GÄRTNER, A. 336, 240), Nadeln (aus heißem Wasser) (BEDSON, KING, *Soc.* 37, 756). Schwer löslich in Wasser (DOEBNER, v. MILLER, B. 15, 3078). —  $Ca(C_6H_4O_2N)_2$ . Bräunliche Warzen (GÄ.). —  $Ba(C_6H_4O_2N)_2$ . Bräunliche Warzen. Schwer löslich in heißem Wasser (GÄ.). —  $Pb(C_6H_4O_2N)_2$ . Flockiger Niederschlag (BEDSON, KING).

2-Chloracetamino-bensoesäure, N-Chloracetyl-anthranilsäure  $C_6H_4O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen molekularer Mengen Anthranilsäure und Chloracetylchlorid in Benzol (PAWLEWSKI, B. 38, 1684). — Nadeln (aus Alkohol). F: 186—188°. Wird beim Reiben elektrisch.

2-Dichloracetamino-bensoesäure, N-Dichloracetyl-anthranilsäure  $C_6H_4O_2NCl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und Dichloracetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur (GÄRTNER, A. 336, 239). Aus [ $\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (S. 333) durch Behandlung mit Cyankalium in Wasser und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit siedendem Wasser (G., A. 336, 236). Entsteht durch kurzes Erhitzen von N-Acetyl-anthranilsäure mit dem dreifachen Gewicht Phosphorpentachlorid (ca. 2 Mol.-Gew.) in Gegenwart von etwas Phosphoroxychlorid und Zersetzung des Reaktionsgemisches mit siedendem Wasser (JACKSON, B. 14, 887). — Nadeln (aus Wasser). F: 176—177°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in Benzol und Petroläther (G.). — Natriumamalgam reduziert in neutraler oder schwach saurer Lösung zu N-Acetyl-anthranilsäure (G.). Beim Schmelzen mit Kaliumacetat entsteht N-Acetyl-anthranilsäure neben anderen Produkten (G.). Wird durch Alkali, schwieriger durch Kochen mit verd. Schwefelsäure unter Bildung von Anthranilsäure gespalten (G.). Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid „Dichloracetylanthranil“ (Syst. No. 4279) (G.). —  $AgC_6H_4O_2NCl_2$  (J.; G.). Nadeln.

2-Acetamino-bensoesäure-methylester, N-Acetyl-anthranilsäure-methylester  $C_6H_4O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man übergießt Anthranilsäure-methylester mit Essigsäureanhydrid und läßt einige Zeit stehen (MEYNER, *J. pr.* [2] 64, 83). Beim Kochen des Silbersalzes der N-Acetyl-anthranilsäure mit Methyljodid und Methylalkohol (E. ERDMANN,



H. ERDMANN, D. R. P. 113942; *Frdl.* 5, 898). — Nadeln (aus Alkohol). F: 100—101° (M.), 101° (H. E., *B.* 32, 3572). — Liefert bei der Einw. von Natriumhypochlorit in heißer essigsaurer Lösung N-Acetyl-5-chlor-anthranilsäure-methylester (FREUNDLER, *C. r.* 143, 910; *Bl.* [4] 1, 224). Liefert beim Bromieren in warmer Essigsäure N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure, neben geringen Mengen des entsprechenden Methylesters (F., *C. r.* 149, 1137). — Physiologische Wirkung: KLEIST; vgl. SCHIMMEL & Co., Bericht vom April 1903, S. 121; *C.* 1903 I, 1086.

2-Chloracetamino-benzoesäure-methylester, N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-methylester und Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* 311, 157; EINHORN, D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 98—99°; leicht löslich in Äther, Essigester, Chloroform und Benzol (El., O.).

2-Acetamino-benzoesäure-äthylester, N-Acetyl-anthranilsäure-äthylester  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester und Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 145; MEHNER, *J. pr.* [2] 64, 83). — Nadeln oder durchsichtige Tafeln (aus Alkohol). F: 61—62° (W.), 64—65° (M.). — Durch Einw. von Natrium auf die trockne Toluollösung entsteht 2.4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) (CAMPS, *Ar.* 237, 690; Höchster Farb., D. R. P. 102894; *C.* 1899 II, 462). Wird von alkoh. Ammoniak bei 150—160° nicht verändert, mit wäbr. Ammoniak entsteht 4-Oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568) (W.).

2-Dichloracetamino-benzoesäure-äthylester, N-Dichloracetyl-anthranilsäure-äthylester  $C_{11}H_{11}O_3NCl_2 = CHCl_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Silbersalz der N-Dichloracetyl-anthranilsäure und Äthyljodid in Benzol-Lösung beim Kochen (GÄRTNER, *A.* 336, 238). — Tafeln (aus Alkohol). F: 58—60°.  $Kp_{13}$ : 180—190°.

2-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, N-Acetyl-anthranilsäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[2-acetamino-benzoat]  $C_{19}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : CH_2$ . B. Aus Eugenol-[2-amino-benzoat] (S. 319) und Essigsäureanhydrid (RIEDEL, D. R. P. 189333; *C.* 1908 I, 185). — Gelbliche Nadeln. F: 102—103°.

2-Acetamino-benzamid, N-Acetyl-anthranilsäure-amid  $C_9H_9O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 31, 124; 36, 142). Beim Behandeln von „Acetyl-anthranil“ (Syst. No. 4279) mit 30%igem wäbrigem Ammoniak in der Kälte neben anderen Produkten (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* 35, 3481). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170° bis 171° (W.), 177° (R. A., O. SCH., G.). Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in kochendem Wasser (W., *J. pr.* [2] 36, 142). — Geht bei längerem Schmelzen (W., *J. pr.* [2] 31, 125), durch langes Kochen mit Wasser oder durch Lösen in warmen Alkalien (W., *J. pr.* [2] 36, 143) in 4-Oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568) über.

2-Acetamino-benzoesäure-methylamid, N-Acetyl-anthranilsäure-methylamid  $C_{10}H_{13}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-methylamid und Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 151). — Prismen (aus Alkohol). F: 171—172°. Wenig löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol.

[2-Acetamino-benzoesäure]-anilid, [N-Acetyl-anthranilsäure]-anilid  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-anilid und Essigsäureanhydrid (KÖRNER, *J. pr.* [2] 36, 163). — Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 167—168°. Unlöslich in Wasser und Äther. 1 Tl. löst sich in 45 Tln. siedenden Alkohols.

2-Acetamino-benzonitril, N-Acetyl-anthranilsäure-nitril  $C_9H_7ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus Anthranilsäure-nitril und Essigsäureanhydrid (PINNOW, SÄMANN, *B.* 29, 631; BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 24, 1044). — Nadeln (aus Wasser). Sublimiert langsam bei 100° und ist mit Wasserdampf flüchtig (B., H.). F: 132,5° (FRIEDLÄNDER, *M.* 19, 637), 133° (P., S.).

[2-Acetamino-benzoesäure]-benzalhydrazid, [N-Acetyl-anthranilsäure]-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[2-acetamino-benzoylhydrazon]  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-benzalhydrazid und Essigsäureanhydrid (THODE, *J. pr.* [2] 69, 98). — Prismatische Tafeln (aus verd. Essigsäure). F: 180° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser und Äther.

2-[Acetylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-acetyl-anthranilsäure  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure und Essigsäureanhydrid (FORTMANN, *J. pr.* [2] 55, 128). — Nadeln. F: 186° (Fo.), 192° (SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* 1903 II, 448). Sehr leicht löslich in absol. Alkohol und in Eisessig, schwer in Äther und Benzol (Fo.).



Amid  $C_9H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure-amid und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (WEDDIGE, *J. pr.* [2] 36, 153). — Nadeln (aus Alkohol). F: 155°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol und Äther.

2-[Acetyl-(3,5-dibrom-2-oxy-benzyl)-amino]-benzoesäure, N-[3,5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-N-acetyl-anthranilsäure  $C_{16}H_{13}O_4NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen der alkoh. Lösung von 3,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 362) und Anthranilsäure (AUWERS, ULRICH, A. 332, 193). Entsteht auch aus N-[3,5-Dibrom-2-oxy-benzyl]-anthranilsäure (S. 332) und Essigsäureanhydrid (Av., U., A. 332, 195). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 201—202°. Ziemlich löslich in Eisessig, Alkohol, kaum löslich in Benzol, Ligroin, Petroläther. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Natronlauge nicht verändert.

2-[Acetyldesylamino]-benzoesäure, N-Desyl-N-acetyl-anthranilsäure  $C_{23}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Desyl-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat oder besser mit Essigsäureanhydrid und Eisessig (WŁĘKOWICZ, B. 41, 4145). — Säulen (aus verd. Alkohol oder aus Wasser + Alkohol + Aceton). F: 198—200°. Löslich in Essigsäure und Aceton; sehr leicht löslich in Alkalien und Soda. — Liefert beim Behandeln mit Schwefelsäure N-Desyl-anthranilsäure zurück.

2-Diacetylamino-benzoesäure-methylester, N,N-Diacetyl-anthranilsäure-methylester  $C_{15}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Natrium auf Anthranilsäure-methylester + Essigester, neben anderen Produkten (H. ERDMANN, B. 32, 3571). — Prismen (aus Alkohol), die gegen 180° schmelzen. Besitzt einen brennenden Geschmack.

2-Propionylamino-benzoesäure, N-Propionyl-anthranilsäure  $C_{16}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Propionsäure-o-toluidid (Bd. XII, S. 794) mit Kaliumpermanganat (PIOTET, DUPARC, B. 20, 3421). Bei der Oxydation von 2-Äthyl-chinolin (Syst. No. 3080) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (v. MILLER, HENLE, B. 24, 1910). — Nadeln (aus Wasser). F: 117°; zersetzt sich bei 180°; sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (P., D.). —  $AgC_{16}H_{17}O_3N$ . Nadeln (aus Wasser) (P., D.).

Nitril  $C_{10}H_9ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von Anthranilsäure-nitril mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 24, 1046). — Prismen (aus Alkohol). F: 119°. Sublimiert langsam bei 100°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. — Geht beim Erhitzen mit Propionsäureanhydrid im Druckrohr oder beim Erwärmen mit alkal. Wasserstoffsperoxyd-Lösung in 4-Oxo-2-äthyl-chinazolidinhydrat (Syst. No. 3568) über.

2-Butyrylamino-benzonitril, N-Butyryl-anthranilsäure-nitril  $C_{17}H_{19}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von Anthranilsäure-nitril mit Buttersäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* 24, 1046). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 89—89,5°.

2-Isobutyrylamino-benzonitril, N-Isobutyryl-anthranilsäure-nitril  $C_{17}H_{19}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von Anthranilsäure-nitril mit Isobuttersäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* 24, 1047). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 111—111,5°. Sublimiert bei 100° langsam in Säulen.

2-Isovalerylamino-benzonitril, N-Isovaleryl-anthranilsäure-nitril  $C_{19}H_{21}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus Anthranilsäure-nitril und Isovaleriansäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* 24, 1047). — Nadeln (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 105,5° bis 106,5°.

2-Benzamino-benzoesäure, N-Benzoyl-anthranilsäure  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 695) mit wäBrig-alkoholischer Kalilauge (PSCHORR, WOLFE, B. 32, 3403). Bei der Oxydation von Benzoesäure-o-toluidid (Bd. XII, S. 795) mit einer schwach alkal. Kaliumpermanganatlösung (BAÜCKNER, A. 205, 130). Durch Benzoylierung von Anthranilsäure (BAÜCKNER, PRIL, A. 205, 131). Bei der Oxydation von 1-Benzoyl-2-methyl-indol-dihydrid-(2,3) (Syst. No. 3062) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (BAMBERGER, STERNITZKI, B. 26, 1303). Bei der Oxydation von 3-Nitro-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (ANGELI, ANGELICO, G. 80 II, 277). Entsteht neben 2-Nitroso-benzoesäure (Bd. IX, S. 368) beim Eintragen der Lösung von 20 g Kaliumpermanganat in 1 l Wasser in die Lösung von 9,5 g gepulvertem 1-Oxy-2-phenyl-indol (Syst. No. 3088) in 100 cem 5%iger Natronlauge unter Eiskühlung; man fällt die N-Benzoyl-anthranilsäure aus der filtrierten Lösung durch Salzsäure (E. FISCHER, B. 29, 2063). Entsteht bei der Oxydation von 3-Oximino-2-phenyl-

indolenin („Nitrosophenylindol“) (Syst. No. 3188) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (ANGELI, ANGELICO, G. 30 II, 276). Bei der Oxydation von 1-Benzoyl-2-methyl-chinolin-tetrahydrid (Syst. No. 3063) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung in der Wärme (WALTER, B. 25, 1263, 1267). Beim Behandeln von 2-Phenyl-chinolin (Syst. No. 3089) mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (DOEBNER, v. MILLER, B. 19, 1196). Beim Kochen von

[2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO-N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagdown N=N \end{matrix}$  (Syst. No.

3876) in Alkohol mit 20%iger salzsaurer Titantrichloridlösung (H. MEYER, A. 351, 280). Aus „Benzoylanthranil“ (Syst. No. 4283) beim Erwärmen mit verd. Alkalien (FRIEDLÄNDER, WLEÜGEL, B. 16, 2229). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 177° (D., v. M.; WA.; BA., St.), 178° (H. MEY.), 179—181° (ANGELI, ANGELICO), 180—181° (FR., WL.), 181° (KORT.) (PSCH., Wo.), 182° (BR.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (BR.; E. FI.). — Bei 2-stdg. Erhitzen mit der 25-fachen Menge rauchender Salzsäure (D: 1,19) auf 110° bis 120° erfolgt Spaltung in Anthranilsäure und Benzoesäure (E. FI.). Wird durch Erhitzen mit der dreifachen Menge 25%iger Schwefelsäure auf 160° in Anilin, Benzoesäure und Kohlendioxyd zerlegt (PSCH., Wo.). —  $NaC_{14}H_{10}O_5N + 4H_2O$ . Nadeln (BR.). —  $AgC_{14}H_{10}O_5N$ . Fast unlöslich in Wasser (FR., WL.). —  $Mg(C_{14}H_{10}O_5N)_2 + 4H_2O$ . Nadeln; schwer löslich in Wasser (BR.). —  $Ca(C_{14}H_{10}O_5N)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BR.). —  $Ba(C_{14}H_{10}O_5N)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (BR.).

2-[2-Nitro-benzamino]-benzoesäure, N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von in Wasser gelöstem anthranilsäurem Kalium mit im gleichen Volumen Äther gelösten 2-Nitro-benzoylchlorid (H. MEYER, A. 351, 273; vgl. SCHROETER, EISLEB, A. 367, 128). — Farblose, am Licht bald gelb werdende Krystalle (aus Toluol-Alkohol). F: 239° (H. M.), 234° (SCH., EL., A. 367, 128). Ziemlich leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in Wasser und Toluol (H. M.). — Wird durch Titantrichlorid in heißer alkoh. Lösung zu Anthranoylanthranilsäure reduziert (H. M.; SCH., EL.). Geht durch Thionylchlorid in „2-Nitrobenzoyl-anthranil“ (Syst. No. 4283) über (SCH., EL.).

2-Benzamino-benzoesäure-methylester, N-Benzoyl-anthranilsäure-methylester  $C_{14}H_{12}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf Anthranilsäure-methylester (E. ERDMANN, H. ERDMANN, B. 32, 1216) in Gegenwart von Pyridin (MEHNER, J. pr. [2] 63, 261; 64, 85). Aus Benzoyl-anthranilsäure beim Erhitzen mit Methyljodid und methylalkoholischem Kali (PSCHORR, WOLFE, B. 32, 3404). Aus N,N'-Äthyliden-dianthranilsäure-dimethylester. (S. 333) durch Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (M., J. pr. [2] 63, 260). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 99—100° (E. E., H. E.), 100° (M., J. pr. [2] 63, 260; 64, 85), 101,5° (P., W.).

2-[2-Nitro-benzamino]-benzoesäure-methylester, N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-methylester  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-methylester und 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, B. 40, 1618). — In Alkohol viel weniger löslich als der Äthylester.

2-Benzamino-benzoesäure-äthylester, N-Benzoyl-anthranilsäure-äthylester  $C_{14}H_{12}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester durch Benzoylchlorid in Pyridin (MEHNER, J. pr. [2] 64, 84). — Nadeln (aus Alkohol oder Ligroin). F: 98°.

2-[2-Nitro-benzamino]-benzoesäure-äthylester, N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-äthylester  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester und 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol (SCHROETER, B. 40, 1618). — Glänzende gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 132°. — Wird durch Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure zu Anthranoylanthranilsäureester reduziert.

2-Benzamino-benzamid, N-Benzoyl-anthranilsäure-amid  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man übergießt Anthranilsäure-amid mit wasserfreiem Äther und gießt allmählich 1 Mol.-Gew. Benzoylchlorid, gelöst in absol. Äther, hinzu; man verjagt den Äther, kocht den Rückstand mit 8—10 Tln. Wasser, digeriert das Ungelöste mit einer stark verdünnten Sodaaflösung und krystallisiert es aus absol. Alkohol um (KÖRNER, J. pr. [2] 26, 155). Man erhitzt Anthranilsäure-nitril mit Benzoylchlorid in Äther. Lösung unter Zusatz von Kaliumcarbonat auf dem Wasserbade; die nach dem Verjagen des Äthers hinterbleibende Masse wird mit Sodaaflösung digeriert, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert (POMOW, SÄMANN, B. 29, 631; vgl. ALESSANDRI, R. A. L. [5] 22 II [1913], 153). Durch Einleiten von Ammoniak in die siedende alkoholische Lösung von „Benzoyl-anthranil“ (Syst. No. 4283) (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, GREIFFENBERG, B. 35, 3484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 214—215° (Zers.) (R. A., O. SCH., G.), 216° (P., S.), 218—219° (K.). Unlöslich in Wasser (K.). 100 Tle. 50%iger Alkohol lösen bei Siedehitze 1 Tl. (K.). — Wird von konz. Salzsäure bei 150—160° unter Abspaltung von Benzoesäure zerlegt (K.).

Löst sich in kochender Kalilauge, dabei in 4-Oxo-2-phenyl-chinazolidindihydrid (Syst. No. 3572) übergehend (K.).

**2-Benzamino-benzoesäure-methylamid, N-Benzoyl-anthranilsäure-methylamid**  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-methylamid und Benzoylchlorid in absol. Äther (KÖRNER, *J. pr.* [2] 36, 159). — Tafeln (aus absol. Alkohol). F: 181°. Unlöslich in Wasser. 100 Tle. absol. Alkohol lösen bei Siedehitze 10 Tle.

**2-Benzamino-benzoesäure-anilid, N-Benzoyl-anthranilsäure-anilid**  $C_{20}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus „Benzoylanthranil“ (Syst. No. 4283) und Anilin bei 170° oder aus Anthranilsäureanilid und Benzoesäureanhydrid bei 100° (R. ANSCHÜTZ, O. SCHMIDT, GREIFFENBERG, *B.* 35, 3484). — Nadelchen (aus Benzoesäureäthylester). F: 279°. Löslich in heißem Anilin und in Benzoesäureäthylester, sonst unlöslich.

**2-Benzamino-benzonitril, N-Benzoyl-anthranilsäure-nitril**  $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . Die von PINNOW, SÄMANN, *B.* 29, 631 als solches beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs von ALESSANDRI, *R. A. L.* [5] 22 II [1913], 153 als 2-Benzamino-benzamid  $C_{14}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  erkannt worden.

**2-[Benzoylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-benzoyl-anthranilsäure**  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure und Benzoylchlorid in Äther (FORTMANN, *J. pr.* [2] 55, 129). Durch Oxydieren von 1-Methyl-2-phenyl-chinolin-dihydrid-(1.2) (Syst. No. 3088) mit Calciumpermanganat in Aceton (FREUND, *B.* 37, 4669). — Krystalle (aus Benzol). F: 161° (Fo.), 161–162° (Fr.). Sehr leicht löslich in Alkohol (Fo.). —  $Ca(C_{15}H_{13}O_3N)_2$ . Nadeln (aus wenig Wasser) (Fr.).

**2-[(2-Nitro-benzoyl)-methylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure**  $C_{15}H_{11}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifen des entsprechenden Methylesters (s. u.) mit verd. Natronlauge (SCHROETER, EISLEB, *A.* 367, 143). — F: 216°. Zersetzt sich wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes.

**Methylester**  $C_{16}H_{14}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure-methylester mit 2-Nitro-benzoylchlorid in Benzol beim Erwärmen (SCH., *Er.*, *A.* 367, 143). — Prismen (aus Alkohol). F: 117°. — Liefert beim Verseifen mit verd. Natronlauge N-Methyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure.

**2-[(2-Nitro-benzoyl)-anilino]-benzoesäure, N-Phenyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure**  $C_{20}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Phenyl-anthranilsäure in Natronlauge mit 2-Nitro-benzoylchlorid in Äther unterhalb 30° (SCH., *Er.*, *A.* 367, 145). — Gelbliche Nadeln (aus Methylalkohol oder Äthylalkohol) mit je 1 Mol. des Lösungsmittels. F: 178–179°. Färbt sich am Licht violettbraun. — Liefert, in alkoh. Lösung mit Titantrichlorid reduziert, Anthranoyl-phenylanthranilsäure (S. 360). Läßt sich mit Alkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern; dagegen liefert das Silbersalz mit Methyljodid den entsprechenden Methylester.

**Methylester**  $C_{21}H_{17}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Silbersalz der N-Phenyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure mit Methyljodid (SCH., *Er.*, *A.* 367, 145). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 174°.

**N.N-Dimethyl-N'-[2-carbomethoxy-phenyl]-benzamidin**  $C_{17}H_{15}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot C_6H_4 \cdot N : C(C_6H_5) \cdot N(CH_3)_2$ . B. Man behandelt N.N-Dimethyl-benzamidchlorid (Bd. IX, S. 270) mit Anthranilsäure-methylester (v. BRAUN, *B.* 37, 2681). — Spieße (aus Alkohol-Äther oder Äther-Petroläther). F: 109°. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Petroläther. — Pikrat  $C_{17}H_{15}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 111–112°.

**2-Cinnamoylamino-benzoesäure, N-Cinnamoyl-anthranilsäure**  $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 20 g Zimtsäurechlorid (Bd. IX, S. 587) durch Verreiben und Erwärmen mit 33 g Anthranilsäure (REINICK, *A.* 341, 94). — Kuglig-strahlige Gebilde (aus verd. Alkohol). F: 192°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

**[2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, Oxanilsäure-carbonsäure-(2), Kynursäure**  $C_8H_5O_4N = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 1 Tl. trockner Oxalsäure mit 1 Tl. Anthranilsäure (KRETSCHY, *M.* 5, 30). Bei der Oxydation von 1-Acetyl-chinolintetrahydrid (Syst. No. 3062) mit Permanganatlösung (L. HOFFMANN, KÖNIGS, *B.* 16, 734). Bei der Oxydation von 3-Brom-chinolin (vgl. DECKER, *J. pr.* [2] 45, 50; CLAUS, HOWITZ, *J. pr.* [2] 50, 239) (Syst. No. 3077) mit Permanganatlösung (CLAUS, COLLISCHONN, *B.* 19, 2767). Entsteht neben Isatin durch Oxydation von Carbostyryl (Syst. No. 3114) mit alkal. Permanganatlösung und Ansäuern der eingedampften Lösung (FRIEDLÄNDER, OSTER-

MAIER, B. 14, 1921; 15, 332). Aus Kynurin (4-Oxy-chinolin; Syst. No. 3114) oder Kynurensäure (4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(2); vgl. SPÄTH, M. 42 [1921], 91) (Syst. No. 3340) durch alkal. Kaliumpermanganatlösung (KRETSCHY, M. 4, 157; 5, 16). — Dargest. Man erhitzt ungefähr gleiche Teile entwässelter Oxalsäure und Anthranilsäure auf 115–135° und zuletzt vorübergehend auf 145–150°; zur Reinigung wäscht man das Produkt mit kaltem Wasser, löst es dann in Ammoniak und fällt mit Salzsäure; die gefällte Säure wird in Äther gelöst, die Lösung mit Blutkohle behandelt und der Äther größtenteils abdestilliert; die rückständige Lösung gießt man in wenig laues Wasser, wäscht die gefällte Säure mit kaltem Wasser, preßt sie ab, trocknet bei Zimmertemperatur und wiederholt dieses Lösen in Äther und Fällen mit Wasser noch zwei- bis dreimal (KRETSCHY, M. 5, 21, 30). — Nadelchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Wird im Vakuum über Schwefelsäure, schnell bei 60–70° wasserfrei (FR., OST., B. 15, 332). Die wasserhaltige Säure schmilzt unter Zersetzung bei 188–189° (KR., M. 5, 26), die wasserfreie Säure bei 200° (Zers.) (L. HO., KÖ.), 210° (Zers.) (CLAUS, COLL.). 1 Tl. Säure löst sich bei 10° in ca. 890 Tln. Wasser; sie ist ziemlich leicht löslich in kaltem Alkohol und Äther, sehr leicht in heißem Alkohol und Äther (KR., M. 5, 21, 22). Eisenchlorid färbt die verdünnte, wäßrige Lösung carminrot und bewirkt in der gesättigten Lösung einen Niederschlag (KR., M. 4, 158). — Zerfällt schon beim Erhitzen mit Wasser in Oxalsäure und Anthranilsäure (KR., M. 5, 27), desgl. beim Erwärmen mit verd. Säuren oder Alkalien (FR., OST., B. 15, 333). Beim Erhitzen mit Kalk entweicht Anilin (KR., M. 5, 22). Bei der elektrolytischen Reduktion entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) (KINZBERGER & Co., D. R. P. 163842; C. 1905 II, 1699). — (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N. Nadeln (KR., M. 5, 22). — KC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N + 1/2 H<sub>2</sub>O. Amorph; schwer löslich in kaltem Wasser; wird bei 100° wasserfrei (KR., M. 5, 23). — Ag<sub>2</sub>C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N. Gallertartiger Niederschlag. Schwer löslich in heißem Wasser (KR., M. 4, 160). — 2 CuC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N + CuO + 4 H<sub>2</sub>O. B. Durch Vermischen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupferacetat in der Kälte (KR., M. 5, 25). Blau-bleugrüner, pulveriger Niederschlag. Verliert bei 100° 2 H<sub>2</sub>O. — CaC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N + 2 1/2 H<sub>2</sub>O. Zu Drusen verwachsene Prismen. Verliert bei 100° kein Krystallwasser (KR., M. 5, 25). — Ba(C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Nadeln. Wird bei 100° wasserfrei (KR., M. 5, 23). — BaC<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>N + H<sub>2</sub>O. Nadeln. Verliert bei 100° kein Krystallwasser (KR., M. 5, 24).

2-Äthoxalylamino-benzoesäure, N-Äthoxalyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(2) C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H. B. Bei der Oxydation von Indoxylsäureäthylester

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>· $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ ·CH·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Syst. No. 3337) oder Indoxanthinsäure-äthylester

C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>· $\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NH} \end{smallmatrix}$ ·C(OH)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Syst. No. 3371) mit einem Gemisch von Kaliumdichromat

und verd. Schwefelsäure (BAYER, B. 15, 778). Entsteht neben N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure (s. u.) beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) auf 140–150° (MAUTHNER, SUIDA, M. 9, 741, 743). — Verfilzte Nadeln (aus Alkohol). F: 180–181° (B.). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Alkohol, Oxalsäure und Anthranilsäure (B.).

N.N'-Oxalyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(2.2') C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> = [—CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO<sub>2</sub>H]<sub>2</sub>. B. Entsteht in geringer Menge bei der Oxydation von Oxalsäuredi-o-toluidid (Bd. XII, S. 797) mit Kaliumpermanganat (MAUTHNER, SUIDA, M. 9, 741). Entsteht neben N-Äthoxalyl-anthranilsäure (s. o.) beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Oxalsäurediäthylester oder Oxalsäure auf 140–150° (M., S.). — Amorph. — CuC<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub> + CuO. Grüner Niederschlag, unlöslich in Wasser. — Ag<sub>2</sub>C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>N<sub>2</sub>. Flockiger Niederschlag.

2-Äthoxalylamino-benzamid, [N-Äthoxalyl-anthranilsäure]-amid, Oxanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3)-amid C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·O<sub>2</sub>C·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CO·NH<sub>2</sub>. B. Wurde einmal in geringer Menge beim Erhitzen von Anthranilsäure-amid (S. 320) und Oxalsäurediäthylester auf 170° erhalten (KNAPE, J. pr. [2] 48, 228). — Prismen (aus Alkohol). F: 158–159°.

[2-Cyan-phenyl]-oxamidsäure, 2-Cyan-oxanilsäure C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub>C·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CN. B. Durch Kochen von 20 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) mit 60 g Oxalsäuredimethylester (Bd. II, S. 534) am Rückflußkühler und Verseifung des entstandenen Methylesters (s. u.) mit 5%iger Natronlauge (REISSERT, GRUBE, B. 42, 3715). — Nadeln. F: 126°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer in Äther, Petroläther. — Wird beim Kochen mit Wasser in Anthranilsäure-nitril und Oxalsäure gespalten. Geht beim Stehen in sehr verd. salzsaure Lösung in 4-Oxo-chinazolidinhydrat-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3696) über.

Methylester C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>·O<sub>2</sub>C·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CN. B. Siehe im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 139°; leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig

und Tetrachlorkohlenstoff, weniger in Äther und Petroläther (R., G., B. 42, 3714). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Oxalsäure und Anthranilsäure-nitril (R., G.).

**N-Phenyl-N'-(2-cyan-phenyl)-oxamid, 2-Cyan-oxanilid**  $C_{15}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 2-Cyan-oxanilsäure-methylester (S. 343) und Anilin bei Siedetemperatur (R., G., B. 42, 3714). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Eisessig). F: 197,5°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, schwer in Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

**N.N'-Oxalyl-bis-[2-amino-benzonitril], N.N'-Oxalyl-di-anthranilsäure-dinitril, N.N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-oxamid, 2,2'-Dicyan-oxanilid**  $C_{16}H_{10}O_2N_4 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN]_2$ . B. Aus 5 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 5 g Oxalsäuredimethylester (Bd. II, S. 534) bei 140—150° (R., G., B. 42, 3714). — Fast farblose Nadeln (aus Nitrobenzol). F: 318° (Zers.). Unlöslich in allen gebräuchlichen Solvenzien; momentan löslich in kalter alkoholischer Kalilauge, fällt jedoch bald wieder unverändert aus. — Wird beim Erwärmen mit alkoh. Kali oder konz. Schwefelsäure in Anthranilsäure-nitril und Oxalsäure bzw. deren Spaltprodukte zerlegt. Beim längeren Kochen mit wäßr. Alkali bildet sich daneben in geringer Menge 4-Oxo-chinazolidinhydrat-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3696).

**N.N'-Malonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbonssäure-(2,2')**  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Anthranilsäure und Malonsäurediäthylester (Bd. II, S. 573) beim Erhitzen auf 165—170° (v. POLLACK, M. 26, 328). — Nadeln. F: 242° (Zers.). Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Bis-phenylhydrazid  $C_{25}H_{20}O_4N_2$  (Syst. No. 2065). —  $Na_2C_{17}H_{14}O_6N_2 + 3 H_2O$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Ag_2C_{17}H_{14}O_6N_2$ . Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich am Licht.

**N-[2-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(2)**  $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure und Bernstein-säureanhydrid (Syst. No. 2475) (AUWERS, A. 292, 191). — Täfelchen. F: 178°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, mäßig in heißem Wasser und heißem Chloroform, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin.

**N-[2-Carboxy-phenyl]-succinamid**  $C_{11}H_{11}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus der durch Erhitzen von Succinanilsäure-carbonsäure-(2) (s. o.) über ihren Schmelzpunkt oder durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid erhaltenen — nicht näher beschriebenen — Verbindung  $\begin{matrix} CH_2 \cdot CO \\ CH_2 \cdot CO \end{matrix} \rangle N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  und verd. Ammoniak (AUWERS, A. 292, 192). — Amorphes Pulver. F: 191°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform und Benzol.

**[N.N'-Diäthylmalonyl-bis-(2-amino-benzoesäure)]-diamid, [N.N'-Diäthylmalonyl-di-anthranilsäure]-diamid**  $C_{21}H_{24}O_6N_4 = (C_2H_5)_2C(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH)_2$ . B. Aus Anthranilsäureamid (S. 320) und Diäthylmalonylchlorid (Bd. II, S. 687) in Pyridin (EINHORN, A. 359, 186). — Prismen (aus absol. Alkohol). F: 215°.

c) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

**2-Carboxyamino-benzoesäure, N-Carboxy-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-carbamidsäure, Carbanilsäure-carbonsäure-(2), Isatosäure**  $C_8H_7O_4N = HO_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Die Neutralsalze bilden sich beim Lösen von Isatosäureanhydrid  $C_8H_5 \begin{matrix} CO \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 4298) in überschüssigem (5 und mehr Äquivalente) Barytwasser, in Natronlauge oder Kalilauge (MOHR, J. pr. [2] 79, 285). — Sie zerfallen ziemlich langsam in der Kälte, schnell beim Kochen in anthranilsaures und kohlensaures Salz; großer Überschuß von Barytwasser verlangsamt den Zerfall; beim Ansäuern erfolgt sofort Spaltung in Anthranilsäure und Kohlendioxyd.

**2-Carbomethoxyamino-benzoesäure, N-Carbomethoxy-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-carbamidsäure-methylester, Carbanilsäuremethylester-carbonsäure-(2), Isatosäure-exo-methylester**  $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Isatosäureanhydrid  $C_8H_5 \begin{matrix} CO \cdot O \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 4298) mit Methyl-



alkohol im Druckrohr auf 130—140°, neben geringen Mengen Dimethylester (S. 346), Anthranilsäure und deren Methylester (E. ERDMANN, *B.* 32, 2167; vgl. G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 374). Durch Kochen von Anthranilsäure mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (E. E.). Aus Isatosäure-dimethylester durch partielle Verseifung mit methylalkoholischem Kali (BAYER & Co., D. R. P. 113762; *O.* 1900 II, 194). — Nadeln. F: 181° (E. E.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser (E. E.). Die ätherischen und alkalischen Lösungen zeigen schwache blaue Fluorescenz (E. E.). — Gibt beim Erwärmen mit alkoh. Kalilauge Anthranilsäure (E. E.).

**2-Carbäthoxyamino-benzoesäure, N-Carbäthoxy-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-urethan, Carbanilid-äthylester-carbonsäure-(2), Isatosäure-exo-äthylester**  $C_9H_9O_4N = C_6H_5 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Isatosäureanhydrid und Äthylalkohol im Druckrohr bei 130—140°, neben Anthranilsäure-äthylester (G. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 36, 371, 389). Entsteht auch durch Vermischen der äther. Lösungen von Anthranilsäure und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (NIEMENTOWSKI, ROZĄŃSKI, *B.* 22, 1674). Durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat auf Isatosäureäthylester (S. 346) in absolut-alkoholischer Lösung (BREDT, HOF, *B.* 33, 26; BAYER & Co., D. R. P. 113762; *O.* 1900 II, 794). — Nadeln. F: 126° (SCH.), 126° (Zers.) (B., H.), 125° (N., R.). Löst sich leicht in verd. Ammoniak und wird daraus durch Säuren unverändert gefällt (SCH.). — Wird durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° in Kohlendioxyd, Äthylchlorid und Anthranilsäure zerlegt (SCH.). Wird von Acetylchlorid in Isatosäureanhydrid, von Essigsäureanhydrid in „Acetylthranil“  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup CO-O \\ \diagdown N=C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4279) übergeführt (B., H.).

Liefert bei Einw. von Chlorameisensäureäthylester in der Siedehitze Isatosäureanhydrid (N., R.). —  $AgC_{10}H_{10}O_4N$ . Prismen (aus heißem Wasser) (SCH.).

**2-Ureido-benzoesäure, [2-Carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_9H_9O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurer Anthranilsäure und Kaliumcyanat (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 371). Beim Eindampfen einer Lösung von 30 g Anthranilsäure in 150 ccm Wasser mit 13 g Kaliumcyanat (GABRIEL, COLMAN, *B.* 38, 3561). — Krystallpulver. — Liefert beim Eindampfen mit 20%iger Salzsäure 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (GA., C.). Gibt mit konz. Salpetersäure 5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 378) (GA., *B.* 11, 1730; vgl. ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 320).

**2-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln einer wäbr. Lösung von anthranilsaurem Natrium mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (PAAL, *B.* 27, 978). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 181°. Ziemlich löslich in heißem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Chloroform und Benzol. — Beim Behandeln mit alkoh. Salzsäure oder beim Abdampfen mit Ammoniak entsteht 3-Phenyl-2,4-dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591). —  $AgC_{14}H_{11}O_3N_2$ .

**N,N'-Carbonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N,N'-Carbonyl-di-anthranilsäure, N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonssäure-(2,2')**  $C_{16}H_{15}O_5N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Kochen von Isatosäureanhydrid  $C_8H_5 \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit Sodalösung, neben Anthranilsäure und Kohlendioxyd (E. ERDMANN, *B.* 32, 2166). — Voluminöser Niederschlag. F: 165° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) und Anilin. —  $Na_2C_{16}H_{10}O_5N_2 + H_2O$ . Krystallkrusten. Sehr leicht löslich in Wasser.

**2-Guanidino-benzoesäure, N-Guanyl-anthranilsäure, [2-Carboxy-phenyl]-guanidin**  $C_9H_9O_3N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $(H_2N)C:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man fügt 8 g Hydrojodid des 8-Methyl-isothioharnstoffs (Bd. III, S. 192) zu einer wäbr. Lösung von 5 g Anthranilsäure und 2 g Ätzkali (WHEELER, MERRIAM, *Am.* 29, 491). — Schmilzt noch nicht bei 260°; unlöslich in Wasser, Alkohol und Benzol. — Wird durch Lösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlendioxyd in 4-Oxo-2-imino-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) übergeführt.

**2-[ω-Phenyl-guanidino]-benzoesäure, N-Phenylguanyl-anthranilsäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-guanidin**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen. B. Durch Erwärmen von Anthranilsäure mit 8-Methyl-N-phenyl-isothioharnstoff (Bd. XII, S. 407) (WHEELER, JOHNSON, Mc FARLAND, *Am. Soc.* 25, 797). — Prismen (aus Alkohol). F: 243°. Unlöslich in Alkali und Säuren. — Geht beim Stehen mit Alkali oder Säure in 4-Oxo-2-phenylimino-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) über.

**N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-guanidin**  $C_{14}H_{13}O_4N_3 = HN:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$  bzw.  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Zusatz einer warmen wäbrigen Lösung



von Bromcyan (Bd. III, S. 39) zu einer wäßrigen heißen Lösung von Anthranilsäure (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 30). — Nadelchen (aus Eisessig) mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser. F: 201° (Zers.). Schwer löslich in Eisessig, sehr wenig in den meisten organischen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Wasser. — Gibt beim Kochen mit Natronlauge oder wäßr. Ammoniak oder bei Einw. von Säuren Anthranilsäure und 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591). Beim Erwärmen mit Brom in Eisessig entsteht 3,5-Dibrom-anthranilsäure (S. 371) neben 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid.

**2-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{12}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) auf anthranilsaures Kalium in verd. Alkohol und Fällen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (MAC COY, *Am.* 21, 147). — Nadeln. F: 185–190° (Zers.). — Geht leicht in 3-Phenyl-4-oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) über.

**2-Carbomethoxyamino-benzoesäure-methylester, N-Carbomethoxy-anthranilsäure-methylester, [2-Carbomethoxy-phenyl]-carbamidssäure-methylester, [Carbanilsäure-carbonsäure-(2)]-dimethylester, Isatosäuredimethylester**  $C_{10}H_{10}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von Anthranilsäure-methylester (S. 317) mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (E. ERDMANN, *B.* 32, 2171). Aus Isatosäure-exo-methylester (S. 344) durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (E. E.). Durch Einw. von 40 g N-Brom- oder N-Chlor-phthalimid (Syst. No. 3219) auf eine Lösung von 4 g Natrium in 200 ccm absol. Methylalkohol (BREDT, *Hof.* B. 33, 24; BAYER & Co., D. R. P. 119661; *C.* 1901 I, 977). — Nadeln (aus Alkohol). F: 61° (E. E.; B., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661).  $Kp_{12}$ : 165–166° (B., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661). Flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Benzol, leicht in Alkohol, schwer in siedendem Wasser (E. E.). — Wird von überschüssiger alkoholischer Kalilauge zu Anthranilsäure verseift (E. E.). Gibt mit 1 Mol.-Gew. methylalkoholischer Kalilauge Isatosäure-exo-methylester (S. 344) (BAY. & Co., D. R. P. 113762; *C.* 1900 II, 794).

**N - [2 - Carbomethoxy - phenyl] - N' - [2 - carbomethoxy - benzoyl] - harnstoff, N-[2-Carbomethoxy-anilinoformyl]-phthalamidsäure-methylester**  $C_{18}H_{16}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. konz. Natriumethylatlösung auf N-Chlor- oder N-Brom-phthalimid (Syst. No. 3219) (BREDT, *Hof.* B. 33, 26). — F: 142° bis 143° (Zers.). Unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin. Die aus Chloroform abgeschiedenen Krystalle werden erst bei 100–110° chloroformfrei.

**2-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester, N-Carbäthoxy-anthranilsäure-äthylester, [2-Carbäthoxy-phenyl]-urethan, [Carbanilsäure-carbonsäure-(2)]-diäthylester, Isatosäurediäthylester**  $C_{12}H_{12}O_4N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Natriumäthylat auf N-Chlor- oder N-Brom-phthalimid (Syst. No. 3219) (BREDT, *Hof.* B. 33, 25; BAYER & Co., D. R. P. 119661; *C.* 1901 I, 977). — Krystalle (aus Ligroin oder Benzol). F: 43–44°;  $Kp_{10}$ : 174° (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661). Leicht löslich in Ligroin und Äther (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661). — Gibt mit 1 Mol.-Gew. Natriumäthylat in absolut-alkoholischer Lösung Isatosäure-exo-äthylester (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 113762; *C.* 1900 II, 794). —  $NaC_{11}H_{10}O_4N$ . Pulver (BR., H.; BAY. & Co., D. R. P. 119661).

**2-Thioureido-benzoesäure-äthylester, [2-Carbäthoxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{10}H_{10}O_4N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus salzsaurem Anthranilsäure-äthylester (S. 319) und Rhodankalium (RUPPE, *B.* 30, 1098). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 120° bis 121°. — Geht bei 125° in 4-Oxo-2-thion-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) über.

**2-Carbäthoxyamino-benzamid, [N-Carbäthoxy-anthranilsäure]-amid, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(2)-amid**  $C_{10}H_{12}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Anthranilsäure-amid (S. 320) mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (ABT, *J. pr.* [2] 89, 142). — Nadeln (aus Alkohol). F: 152–153°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol. — Zerfällt oberhalb des Schmelzpunktes in 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) und Alkohol.

**2-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid, Carbanilid-carbonsäure-(2)-anilid**  $C_{20}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Vgl. hierzu S. 321 Anm.

**N - [2 - Carbäthoxyaminoformyl - phenyl] - N' - carbäthoxy-harnstoff,  $\omega$ -[2-Carbäthoxyaminoformyl-phenyl]-allophansäure-äthylester**  $C_{14}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure in Äther und Carbäthoxyl-isocyanat (Bd. III, S. 36) (DIELS, JACOBY, *B.* 41, 2396). — Krystalle (aus Alkohol). Fällt bei 200° zu einer undurchsichtigen Masse zusammen, geht nach weiterem Sintern bei ca. 225° unter Zersetzung in eine gelbgrüne Masse über. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, Aceton, Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Äther. — Kaliumsalz. Nadeln.

**N.N'-Bis-[2-aminoformyl-phenyl]-guanidin**  $C_{16}H_{15}O_2N_5 = HN:C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ , bezw.  $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus heißen wäßrigen Lösungen von Anthranilsäureamid und Bromcyan (Bd. III, S. 39), am besten bei Gegenwart von Natriumacetat (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 37). — Nadelchen mit  $1 H_2O$  (aus Wasser). Schmilzt oberhalb  $290^\circ$ . Sehr leicht löslich in Eisessig mit blauer Fluorescenz, leicht in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, Alkohol, sehr wenig in Äther, Benzol und Chloroform. — Gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) und Anthranilsäure. — Chromat. Orangefarbene Blättchen. — Pikrat  $C_{18}H_{15}O_8N_5 + C_6H_5O_2N_3$ . Citronengelbe Nadelchen (aus heißem Nitrobenzol). Schmilzt oberhalb  $280^\circ$ .

**2-Ureido-benzonitril, [2-Cyan-phenyl]-harnstoff**  $C_8H_7ON_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus 1,6 g salzsaurem Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 1 g Kaliumcyanat (PINNOW, SIMANN, *B.* 29, 632). — Blättchen (aus Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei  $300^\circ$ . Löslich in Alkoholen, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

**2-[ω-Phenyl-ureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[2-cyan-phenyl]-harnstoff, 2-Cyan-carbanilid**  $C_{11}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus 3 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 3 g Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) unter Kühlung in äther. Lösung (P., S., *B.* 29, 632). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*  $194^\circ$ . Unlöslich in Benzol, Chloroform und Ligroin.

**2-[ω-Phenyl-thioureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[2-cyan-phenyl]-thioharnstoff, 2-Cyan-thiocarbanilid**  $C_{11}H_{11}N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus 2,4 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) und 3 g Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) in alkoh. Lösung (P., S., *B.* 29, 632). — Krystallpulver (aus heißem Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei  $300^\circ$ . Schwer löslich in heißem Amylalkohol, unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

**N.N'-Thiocarbonyl-bis-[2-amino-benzonitril], N.N'-Thiocarbonyl-di-anthranilsäure-dinitril, N.N'-Bis-[2-cyan-phenyl]-thioharnstoff, 2,2'-Dicyan-thiocarbanilid**  $C_{15}H_{10}N_4S = CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . *B.* Bei 24 stdg. Kochen von 4 g Anthranilsäure-nitril (S. 322) mit 15 ccm Alkohol und 10 ccm Schwefelkohlenstoff (P., S., *B.* 29, 632). Aus Anthranilsäure-nitril und xanthogensaurem Kalium (Bd. III, S. 209) in alkoh. Lösung (P., S.). — Blättchen (aus heißem Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei  $300^\circ$ . Löslich in Amylalkohol, schwer löslich bezw. unlöslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln.

**2-[Carbomethoxy-methylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-carbomethoxy-anthranilsäure, Methyl-[2-carboxy-phenyl]-carbaminsäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Schütteln des Kaliumsalzes der N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) in Wasser mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (HOUBEN, *B.* 42, 3193). — Krystalle (aus Wasser). *F.*  $137-138^\circ$ .

**2-[Carbäthoxy-methylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-carbäthoxy-anthranilsäure, Methyl-[2-carboxy-phenyl]-urethan**  $C_{11}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln des Kalium- oder Natriumsalzes der N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) in Wasser mit Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (H., *B.* 42, 3193). — Nadeln (aus Wasser). *F.*  $118^\circ$ .

**N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-N'-acetyl-harnstoff**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in siedendem Benzol (FORTMANN, *J. pr.* [2] 55, 135). — Krystalle (aus Benzol). *F.*  $175^\circ$ .

**N-Phenyl-N'-[2-carboxy-phenyl]-N'-benzoyl-harnstoff**  $C_{21}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus N-Benzoyl-anthranilsäure (S. 340) und Phenylisocyanat (F., *J. pr.* [2] 55, 135). — *F.*  $165^\circ$ .

**O-Äthyl-N.N'-bis-[2-carboxy-phenyl]-isoharnstoff**  $C_{17}H_{16}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(O \cdot C_2H_5):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vermischen von 6 g salzsaurem Anthranilsäure (S. 317) mit 4 g Kohlensäure-diäthylester-imid (Bd. III, S. 37) (SANDMEYER, *B.* 19, 2656). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*  $223^\circ$ . Kaum löslich in kochendem Wasser, ziemlich schwer in Äther, leicht in Eisessig und in heißem Alkohol. Unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Ammoniak. —  $AgC_{17}H_{14}O_6N_2$  (bei  $120^\circ$ ).

## d) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit Glykolsäure.

**2-Carboxy-anilinoessigsäure, Anilinoessigsäure-o-carbonsäure, N-[2-Carboxy-phenyl]-glycin, Phenylglycin-o-carbonsäure**  $C_8H_7O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man verdampft die Lösung der Alkalisalze von 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) oder von 2-Brom-benzoesäure (Bd. IX, S. 347) und Glykokoll (Bd. IV, S. 333) zur Trockne und erhitzt das Salzgemenge auf  $220^\circ$  (Höchstes Farbw., D. R. P. 125456; C. 1901 II, 1185). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Glykokoll durch Erhitzen der Alkalisalze mit Alkalicarbonaten in wäſſr. Lösung (Hö. Fa., D. R. P. 142506; C. 1903 II, 80), zweckmäßig unter Zusatz von Kupfer oder Kupfersalzen (Hö. Fa., D. R. P. 142507; C. 1903 II, 81). Aus 2-Chlor-benzoesäure und Oxalylidglycin (Bd. IV, S. 358) in Form der Alkalisalze in Gegenwart kohlenaurer Alkalien und bei Anwesenheit von Kupfer oder von Kupfersalzen (Hö. Fa., D. R. P. 143902; C. 1903 II, 610). Man kocht 6,8 Tle. Anthranilsäure (S. 310) und 4,7 Tle. Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) mit 50 Tln. Wasser 2 Stdn. am Rückflußkühler (Badische Anilin- u. Sodaf. D. R. P. 56273; *Frdl.* 3, 281), zweckmäßig unter Zusatz von etwas Soda (HEUMANN, B. 23, 3433). Bei mehrstündigem Kochen von 25 g Anthranilsäure mit 20,6 g Chloressigsäure, 32,8 g Natriumcarbonat und 1 l Wasser (MAUTHNER, SUIDA, M. 9, 728), neben Anthranilsäure-N.N-diessigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 127178; C. 1902 I, 151). Entsteht in Form der schwer löslichen sauren Salze aus den neutralen Salzen der Anthranilsäure und Chloressigsäure in wäſſr. Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 127178). Man erhitzt Anthranilsäure, deren Salze oder Ester mit Polyhydroxyverbindungen der Fettreihe (Glycerin, Mannit, Stärke) und Ätzalkali bis zum Eintritt einer durch Gasentwicklung charakterisierten Reaktion (B. A. S. F., D. R. P. 111067; C. 1900 II, 549). Aus Anthranilsäure und einer heißen konzentrierten Lösung von Glyoxal-natriumdisulfit, neben [N-(2-Carboxy-phenyl)-glycin]-[2-carboxy-anilid] (S. 358) (HINSBERG, ROSENZWEIG, B. 27, 3254). Aus Oxanilsäure-carbonsäure-(2) (S. 342) durch elektrolytische Reduktion mit Bleielektroden (KINZLBERGER & Co., D. R. P. 163842; C. 1905 II, 1699). Durch Verseifung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120105; C. 1901 I, 978). Aus Anthranilsäure-N.N-diessigsäure (S. 354) in alkal. Lösung durch Kaliumpermanganat, Braunstein oder Kaliumferriocyanid (B. A. S. F., D. R. P. 149346; C. 1904 I, 847). Aus N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 352) oder aus N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] durch Verseifung mit Alkalien oder Säuren (BAYER & Co., D. R. P. 102893; C. 1899 II, 462). Durch Sättigen der alkal. Lösung der N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 364) mit Schwefeldioxyd (VORLÄNDER, v. SCHILLING, B. 34, 1646; D. R. P. 121287; C. 1901 II, 73). Durch Behandeln der alkal. Lösung der N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure] mit Zinkstaub oder ihrer Lösung in Äther oder in Benzol mit alkoh. Salzsäure (V., v. SCH., D. R. P. 121287). Aus [N-Phenyl-glycin]-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1928) durch Elektrolyse in alkal. Lösung an der Kathode (KALLE & Co., D. R. P. 147228; C. 1903 II, 1485). Aus Isatin-N-essigsäure  $C_8H_5 \begin{matrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \end{matrix} \text{CO}$  (Syst. No. 3206) beim Eindampfen der alkal. Lösung unter Abspaltung von Ameisensäure (B. A. S. F., D. R. P. 168292; C. 1906 I, 1121).

Nadeln (aus Methylalkohol). F: ca.  $215^\circ$  (Zers.) (V., v. SCH., B. 33, 554 Anm. 1; JACKSON, KENNER, Soc. 1928, 580),  $218-220^\circ$  (B. A. S. F., D. R. P. 111067). Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, fast unlöslich in Chloroform und Benzol (MAU., SU.). Die alkoh. Lösung fluoresciert blau (HEU., B. 23, 3432). — Gibt in Eisessiglösung mit 2 At.-Gew. Chlor 4-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 366), mit 4 At.-Gew. Chlor 4,6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 367) (B. A. S. F., D. R. P. 148615; C. 1904 I, 1045; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 220839; C. 1910 I, 1564). Liefert in Eisessig mit 2 At.-Gew. Brom 4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 371) (B. A. S. F., D. R. P. 148615; C. 1904 I, 1045; vgl. FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, A. 388 [1912], 34). In mineralaurer Lösung entsteht mit 4 At.-Gew. Brom 4,6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) (S. 372) (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 216266; C. 1909 II, 2104; vgl. ULLMANN, KOPETSCHEK, B. 44 [1911], 425). Geht durch Kochen mit Wasser oder Erwärmen mit verd. Mineralsäuren in N-Phenyl-glycin (Bd. XII, S. 468) über (V., v. SCH., B. 23, 554). Durch Schmelzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Ätzalkalien und Behandeln des Reaktionsproduktes in Wasser mit Luft erhält man Indigo (Syst. No. 3599) (HEUMANN, B. 23, 3434; B. A. S. F., D. R. P. 56273). Als Nebenprodukt bildet sich bei dieser Alkalischmelze, namentlich wenn man sie in Gegenwart von Reduktionsmitteln wie Eisenpulver vornimmt, Indol (Syst. No. 3069) (B. A. S. F., D. R. P. 152683; C. 1904 II, 166). Als Zwischenprodukte kann man Indoxylsäure (Syst. No. 3337) und Indoxyl (Syst. No. 3113) isolieren; erstere entsteht vorzugsweise, wenn man phenylglycin-o-carbonsaures Natrium mit 2 Tln. Natriumhydroxyd auf  $235-265^\circ$  erhitzt, letzteres, wenn man phenylglycin-o-carbonsaures Kalium mit 2 Tln. Kaliumhydroxyd auf  $280-290^\circ$  erhitzt (B. A. S. F., D. R. P. 85071; *Frdl.* 4, 1032). Die Überführung des phenylglycin-o-carbonsauren Natriums in Indoxyl wird zweckmäßig durch Erhitzen mit Natriumamid ausgeführt (Dtsch. Gold- u. Silberscheideanstalt, D. R. P. 137955; C. 1903 I, 110). Durch Erhitzen von phenylglycin-

o-carbonsaurem Natrium in wäbr. Lösung mit Methyljodid erhält man N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 352) (VORLÄNDER, MUMME, B. 35, 1699). Bei der Veresterung der Phenylglycin-o-carbonsäure auf üblichem Wege wird das Glycin-carboxyl zuerst esterifiziert; so entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phenylglycin-o-carbonsäure (MAU., SU.) sowie bei der Behandlung von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Alkohol und wenig konz. Schwefelsäure (V., v. SCH., B. 33, 554) Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure (s. u.). Erst bei mehrstündigem Kochen mit absol. Alkohol und viel konz. Schwefelsäure entsteht daneben auch [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 351) (V., v. SCH., B. 33, 554; A. 301, 349). Phenylglycin-o-carbonsäure gibt beim Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid O.N-Diacetyl-indoxyl (Syst. No. 3113) (BAYER & Co., D. R. P. 113240; C. 1900 II, 615). Beim Erhitzen der Phenylglycin-o-carbonsäure selbst und mehrerer ihrer Derivate mit Glycerin und dessen Triacetat entsteht ein Produkt, das nach dem Verdünnen mit Wasser mit Natronlauge auf 60–70° erwärmt, beim Einleiten von Luft Indigo abscheidet (Chem. Farb. v. HEYDEN, D. R. P. 135638; C. 1902 II, 1235). Vergleichende Untersuchungen über den Einfluß von Acyl- und Alkyl-Resten auf die Leichtigkeit, mit welcher Derivate der Phenylglycin-o-carbonsäure in Indoxylverbindungen übergehen, sowie über die Wirkung verschiedener Kondensationsmittel: V., B. 35, 1683; V., MUMME, B. 35, 1699. — Verhalten der Phenylglycin-o-carbonsäure im Tierkörper: THESEN, H. 23, 27. — Salze: MAU., SU. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). —  $\text{CaC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$  (bei 100°). Wird aus der wäbr. Lösung durch Alkohol gefällt. —  $\text{BaC}_6\text{H}_5\text{O}_4\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.

Phenylglycinmethylester-o-carbonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch 4–5-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure mit 150 ccm Methylalkohol und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad (VORLÄNDER, v. SCHILLING, B. 33, 554). Durch Kochen einer wäbr. Anthranilsäurelösung mit Chloressigsäuremethylester (V., v. SCH.). — F: 160°.

Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von Phenylglycin-o-carbonsäure (MAUTNER, SUIDA, M. 9, 732). Durch 4–5-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure mit 150 ccm Äthylalkohol und 0,5 ccm konz. Schwefelsäure im Wasserbad (VORLÄNDER, v. SCHILLING, B. 33, 554). Aus Anthranilsäure und Chloressigsäureäthylester (V., v. SCH.; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 122687; C. 1901 II, 382). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145–150° (Ch. F. v. H.), 152° (V., v. SCH.). Leicht löslich in Chloroform und daraus durch Petroläther fällbar (M., SU.).

Phenylglycinamid-o-carbonsäure  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man läßt die Lösung der N-Cyanmethyl-anthranilsäure (s. u.) in konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen bis sich eine Probe in Wasser löst, gießt auf Eis und fällt mit Soda (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120105; C. 1901 I, 978). — F: 195°. Löslich in verd. Säuren oder Alkalien. Heiße konz. Salzsäure oder Natronlauge erzeugen Phenylglycin-o-carbonsäure.

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-exo-anilid  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Erhitzen von Phenylglycin-o-carbonsäure mit Anilin (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 555). — Nadeln (aus Alkohol). F: gegen 235° (Zers.).

2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-anthranilsäure, Phenylglycinnitril-o-carbonsäure  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2 = \text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einw. von Blausäure und Formaldehyd auf Anthranilsäure, zweckmäßig in wäbr. Lösung (LEONHARDT & Co., D. R. P. 117924; C. 1901 I, 486). Aus Anthranilsäure-hydrochlorid durch Einw. von Kaliumcyanid und Formaldehyd, zweckmäßig in wäbr. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (L. & Co., D. R. P. 117924, 120105; C. 1901 I, 486, 978) oder in Eisessig bei 80–90° (KOHNER, J. pr. [2] 63, 392; H. ERDMANN, D. R. P. 123695; C. 1901 II, 799). Aus äquimolekularen Mengen Anthranilsäure, Kaliumcyanid und Formaldehyd in Äther unter Kühlung (BUCHERER, GEOLÄR, B. 39, 989; BU., D. R. P. 157710; C. 1905 I, 415). Man erwärmt anthranilsaures Natrium mit Formaldehydnatriumdisulfit-Lösung 8 Stdn. auf 40° und setzt die erhaltene Lösung mit Kaliumcyanid bei 70° um (BUCHERER, SCHWABER, B. 39, 2807; BU., D. R. P. 157909; C. 1905 I, 477; vgl. KNOEVENAGEL, B. 37, 4082). Durch Einw. von verdünnter wäßriger Kaliumcyanidlösung auf N.N'-Methylen-di-anthranilsäure (S. 332) in der Kälte (HILLER, FRIEDEMANN, A. 324, 127). Durch Behandeln von polymerer Methylen-anthranilsäure (S. 333) in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid (HOUBEN, ARNOLD, B. 41, 1571). Aus dem Natriumsalz der „o-Sulfomethylanthranilsäure“ (S. 332) mit wäbr. Kaliumcyanid-Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132621; C. 1902 II, 315). Aus dem Anthranilsäure-

formalid  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_3$  (Syst. No. 4278), durch Einw. von Blausäure oder deren Salzen in wäßriger oder alkoholischer Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 158346; C. 1905 I, 704). Aus anthranilsaurem Natrium und Glykolsäurenitril (Bd. III, S. 242) beim Erwärmen in wäßrig-

alkoh. Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 138098; C. 1903 I, 208). Aus anthranilsäurem Natrium und salzsäurem Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) durch Erwärmen in wäßr. Lösung (B. A. S. F., D. R. P. 142559; C. 1903 II, 82). — Befreiung von beigemengter Anthranilsäure durch Formaldehyd-Natriumdisulfit: B. A. S. F., D. R. P. 181723; C. 1907 I, 1652. — Blättchen (aus Alkohol) oder Nadeln (aus Chloroform oder Benzol). F: 180° (H. E., D. R. P. 123695), 181° (HE., FIE.; HOU., A.), 181° (Zers.) (KOH.), 184° (L. & Co., D. R. P. 117924; BU., SCH., B. 39, 2807). Unlöslich in Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol (KOH.), leicht löslich in Aceton und Äther (HE., FIE.); die Lösungen fluorescieren violett (KOH.). Löslich in kaltem verdünntem Ammoniak und Sodalösung (HE., FIE.). Durch Kochen mit Natronlauge entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (KOH.; L. & Co., D. R. P. 120105). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure wird Phenylglycinamid-o-carbonsäure (S. 349) gebildet (L. & Co., D. R. P. 120105). Ammoniumsulfid erzeugt Anilino-thioessigsäureamid-o-carbonsäure (s. u.) (L. & Co., D. R. P. 120105). Bei der Einw. von Methylalkohol und Mineralsäuren entsteht je nach den Reaktionsbedingungen Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (s. u.) (B. A. S. F., D. R. P. 129375; C. 1902 I, 791) oder [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester (s. u.) (L. & Co., D. R. P. 120138; C. 1901 I, 1126).

Salze: KOH.  $NaC_6H_4O_2N_2 + 5 H_2O$ . Gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). —  $Cu(C_6H_4O_2N_2)_2$ . Gelblichgrüner Niederschlag; nach dem Trocknen tiefgrün. —  $AgC_6H_4O_2N_2$ . Weißes Pulver. Ziemlich beständig.

Anilinothioessigsäureamid-o-carbonsäure  $C_9H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure, gelöst in Ammoniak, mit Ammoniumsulfid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120105; C. 1901 I, 978). — Schmilzt bei etwa 190° unter Schwärzung und Zersetzung. Beim Kochen mit verd. Natronlauge entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure.

Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester  $C_{10}H_{11}O_2N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Chloressigsäure auf Anthranilsäure-methylester (VORLÄNDER, v. SCHILLING, B. 33, 554). Durch partielle Verseifung des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylesters (s. u.) (z. B. mit Natriumäthylat) (V., v. SCH.). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure-methylester (s. u.) oder Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; C. 1902 II, 1351). — Schmilzt bei 182° nach vorhergehendem Sintern (V., v. SCH.). Die Lösung in Soda fluoresciert violett (B. A. S. F.).

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim 8-stdg. Erhitzen von 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure mit 200 ccm Methylalkohol und 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, v. SCHILLING, A. 301, 349, 350). Durch 8-stdg. Kochen von 18 kg Phenylglycinnitril-o-carbonsäure mit 100 l Methylalkohol und 15 l Schwefelsäuremonohydrat (LEONHARDT & Co., D. R. P. 120138; C. 1901 I, 1126). Aus Anthranilsäure-methylester und Chloressigsäuremethylester (Höchstes Farbw., D. R. P. 111911; C. 1900 II, 650). — Blättchen. F: 97° (V., v. SCH.), 93–94° (L. & Co.). Mit Wasserdampf etwas flüchtig (V., v. SCH.). Die Lösungen in Benzol und Äther fluorescieren blauviolett (V., v. SCH.).

Phenylglycinäthylester-o-carbonsäuremethylester  $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäuremethylester und Chloressigsäureäthylester (Höchstes Farbw., D. R. P. 111911; C. 1900 II, 650). — F: 48°.

Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester  $C_{10}H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (s. u.) beim Stehen mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779, 137846; C. 1902 II, 1351; 1903 I, 108). — F: 195°. — Bei der Einw. von Salzsäure entsteht Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester (s. o.), bei der Einw. verd. Natronlauge Phenylglycin-o-carbonsäure.

[Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-methylester-exo-anilid  $C_{11}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäuremethylester und Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 555). Beim Erhitzen des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylesters (s. o.) mit überschüssigem Anilin (V., W.). — F: 140–142°.

2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure-methylester, N-Cyanmethyl-anthranilsäure-methylester, Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester  $C_{10}H_{10}O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349), gelöst in Wasser mittels Natriumdicarbonats, durch Behandlung mit Dimethylsulfat und Methylalkohol in Gegenwart von Natriumcarbonat (KÖNIG, J. pr. [2] 63, 398; H. ERDMANN, D. R. P. 123695; C. 1901 II, 799; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129562; C. 1902 I, 838). Durch Einw. von Methylhalogenid auf Salze der Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (B. A. S. F., D. R. P. 129562, 136779; C. 1902 II, 1351). Durch 4-stdg. Kochen von 20 Tln. Phenylglycinnitril-o-carbonsäure mit 200 Tln. Methylalkohol und ca. 20 Tln. Schwefelsäuremonohydrat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 129375; C. 1902 I, 791). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106,5° (K.; H. E.),



108° (B. A. S. F., D. R. P. 129562, 136779). — Bei der Einw. von Säuren entsteht zuerst Phenylglycinamid-o-carbonsäuremethylester (S. 350) (B. A. S. F., D. R. P. 136779), dann Phenylglycin-o-carbonsäuremethylester (S. 360) (B. A. S. F., D. R. P. 129375, 136779).

**Anilinothioessigsäureamid-o-carbonsäuremethylester**  $C_{10}H_{12}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (S. 350) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141698; C. 1903 I, 1244). — F: 178°.

**Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester**  $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester und Chloroessigsäure (VORLÄNDER, v. SCHILLING, B. 33, 554; Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 122687; C. 1901 II, 382). Durch partielle Verseifung des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (s. u.) (V., v. SCH., B. 33, 554). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester (s. u.) oder Phenylglycinamid-o-carbonsäure-äthylester (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; C. 1902 II, 1351). — Schmilzt bei 182° nach vorhergehendem Sintern (V., v. SCH.). Die Lösung in Soda fluoresciert violett (B. A. S. F.). — Erhitzt man das Natriumsalz  $NaC_{11}H_{12}O_4N$  mit Essigsäureanhydrid und behandelt das Reaktionsprodukt mit Alkalien und Oxydationsmitteln, so entsteht Indigo (Syst. No. 3599) (Ch. F. v. H., D. R. P. 120321; C. 1901 I, 1131).

**[Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester**  $C_{13}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man kocht 20 g Phenylglycin-o-carbonsäure 8 Stunden mit 200 ccm absol. Alkohol und 15 ccm reiner konz. Schwefelsäure (VORLÄNDER, v. SCHILLING, A. 301, 349). Man läßt Chloroessigsäureäthylester auf Anthranilsäureäthylester mit oder ohne Zusatz von kausischen, kohlen-sauren oder essigs- sauren Alkalien oder Erdalkalien in der Wärme einwirken (Höcher Farbw., D. R. P. 111911; C. 1900 II, 650). — F: 75° (V., v. SCH.), 73° (H. F.). — Reagiert mit Ammoniak unter Bildung von Phenylglycinamid-o-carbonsäure-äthylester (s. u.) und [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diamid (S. 352), mit Anilin unter Bildung von [Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-äthylester-exo-anilid (s. u.) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 555). Bei gelindem Erwärmen der Lösung in Benzol oder Äther mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht Indoxylsäureäthylester (Syst. No. 3337) (V., v. SCH.). Indoxylsäureäthylester entsteht ferner beim Erhitzen mit Natriumacetanilid (Bd. XII, S. 242) und Xylol auf 120—125° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 158089; C. 1905 I, 573).

**Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylester**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester und Chloracetamid (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 555). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester durch konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779, 137846; C. 1902 II, 1351; 1903 I, 108). Durch  $1\frac{1}{2}$ —2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (s. o.) mit 10 Tln. konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 130—135°, neben [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diamid (S. 352) (V., W.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180—182° (V., W.), 180° (B. A. S. F.). Unlöslich in verd. Säuren und Alkalien (B. A. S. F.). — Beim Kochen mit Säuren entsteht Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester (s. o.), beim Erhitzen mit Natronlauge Phenylglycin-o-carbonsäure (B. A. S. F.).

**[Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-äthylester-exo-anilid**  $C_{17}H_{19}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester und Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 555). Beim Erhitzen des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (s. o.) mit überschüssigem Anilin (V., W.). — F: 164° bis 166° (V., W.). — Bei der Einw. von alkoholfreiem Natriumäthylat (V., W.) oder beim Erhitzen mit Natriumacetanilid und Xylol auf 100—110° (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 158089; C. 1905 I, 573) entsteht Indoxylsäureanilid (Syst. No. 3337).

**2-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure-äthylester, N-Cyanmethyl-anthranilsäure-äthylester, Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester**  $C_{11}H_{13}O_2N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure und Äthylbromid beim Erhitzen mit Alkohol und Sodalösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 136779; C. 1902 II, 1351). Aus dem Silbersalz der Phenylglycinnitril-o-carbonsäure und Äthyljodid (H. ERDMANN, D. R. P. 123695; C. 1901 II, 799; KOHNER, J. pr. [2] 63, 397). Beim Kochen von Phenylglycinnitril-o-carbonsäure mit Äthylalkohol und Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 129375; C. 1902 I, 791). Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäure, gelöst in Wasser mittels Natriumdicarbonats durch Behandlung mit Diäthylsulfat in Alkohol bei Gegenwart von Natriumcarbonat (H. ERDMANN, D. R. P. 123695; C. 1901 II, 799). — Krystalle (aus Alkohol). F: 89° (K.; H. E.; B. A. S. F., D. R. P. 129375). Leicht löslich in Benzol, unlöslich in Wasser (K.). — Bei mehrstündigem Kochen von 1 Tl. Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester mit 3 Tln. konz. Salzsäure und 3 Tln. Wasser entsteht Phenylglycin-o-carbonsäureäthylester (s. o.) (B. A. S. F., D. R. P. 136779).



**Anilinothioessigsäureamid-o-carbonsäureäthylester**  $C_{11}H_{13}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Schwefelwasserstoff auf die alkoholisch-ammoniakalische Lösung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäureäthylester (S. 351) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141698; C. 1903 I, 1244). — F: 188°.

**[Phenylglycin-o-carbonsäure]-diamid**  $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen des [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (S. 351) mit konzentriertem wässrigem Ammoniak auf 130–135°, neben Phenylglycinamid-o-carbonsäureäthylester (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 555). — Blättchen (aus Wasser). F: 198° bis 200°.

**[Phenylglycin-o-carbonsäure]-eso-amid-exo-anilid**  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Anthranilsäure-amid (S. 320) und Chloracetanilid (Bd. XII, S. 243) (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 135638; C. 1902 II, 1235). — F: 185°.

**2-Cyan-anilinoessigsäure, N-[2-Cyan-phenyl]-glycin, Phenylglycin-o-carbonsäurenitril**  $C_9H_8O_2N_2 = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus Anthranilsäure-nitril (S. 322) und Chloressigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 206903; C. 1909 I, 807). — Krystalle. Schmilzt bei 197° unter Zersetzung nach vorhergegangenen Sintern. — Beim Erhitzen mit wässr. Alkalien entsteht Indoxylsäure (Syst. No. 3337) bzw. Indoxyl (Syst. No. 3113).

**N-Methyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]**  $C_{10}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der wässr. Lösung von phenylglycin-o-carbonsäurem Natrium mit Methyljodid (VORLÄNDER, MUMME, B. 35, 1699). — Krystalle. Schmilzt bei etwa 189° unter Zersetzung. — Löst sich nicht in wässriger, wohl aber in alkoholischer Lösung als zweibasische Säure titrieren. Zeigt keine Eisenchloridreaktion und ist unbeständig gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung.

**Dimethylester**  $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] mit Methylalkohol und Schwefelsäure (V., M., B. 35, 1700). Aus N-Methyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] oder Phenylglycin-o-carbonsäure und Dimethylsulfat in alkal. Lösung (V., M.). — Öl. Löslich in verd. Salzsäure. — Geht mit kohlensauen oder ätzenden Alkalien leicht in Indoxylidivate über.

**N-Äthyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Äthyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]**  $C_{11}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der wässr. Lösung von phenylglycin-o-carbonsäurem Natrium mit Äthyljodid oder Äthylbromid (V., M., B. 35, 1699). Aus N-Äthyl-anthranilsäure und Chloressigsäure (V., M.). — F: 184–186° (Zers.).

**N-[2-Carboxy-phenyl]-N-benzyl-glycin, N-Benzyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]**  $C_{16}H_{17}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen der wässr. Lösung von phenylglycin-o-carbonsäurem Natrium mit Benzylchlorid (V., M., B. 35, 1699). Aus N-Benzyl-anthranilsäure und Chloressigsäure (V., M.). — Schmilzt nach vorhergehendem Sintern bei 190° unter Zersetzung.

**Dimethylester**  $C_{18}H_{21}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus N-Benzyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (s. o.) mit Methylalkohol und Schwefelsäure (V., M., B. 35, 1700). — F: 82–83°.

**N-[2-Carboxy-phenyl]-N-acetyl-glycin, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]**  $C_{11}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt eine alkal. Lösung der Phenylglycin-o-carbonsäure mit Essigsäureanhydrid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122473; C. 1901 II, 380; VORLÄNDER, B. 35, 1685) oder mit Acetylchlorid (V.). Aus den sauren Salzen der Phenylglycin-o-carbonsäure durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid in wässr. Suspension (B. A. S. F., D. R. P. 151435; C. 1904 I, 1585). Aus Phenylglycin-o-carbonsäure und Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid in Gegenwart von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoff (VORLÄNDER, MUMME, D. R. P. 147633; C. 1904 I, 66). Durch Verseifung des N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (S. 353) mit Alkalien (VORLÄNDER, WEISSBRENNER, B. 33, 557). Durch Oxydation von N-o-Tolyl-N-acetyl-glycin (Bd. XII, S. 815) mit Kaliumpermanganat (BAYER & Co., D. R. P. 102893; C. 1899 II, 462). — Krystalle (aus Wasser oder Methylalkohol). Schmilzt bei etwa 214° unter Zersetzung nach vorhergehendem Sintern (V.). 100 ccm der bei 8° gesättigten wässrigen Lösung enthalten 0,194 g Säure (V.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,05 \times 10^{-3}$  (V.). — Liefert beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 100° Indigosulfonsäuren (V., W.). Löst sich schon unterhalb 50° durch Alkohole in Gegenwart von Mineralsäure glatt esterifizieren (BAYER & Co., D. R. P. 132422; C. 1902 II, 169).

**N-[2-Carboxy-phenyl]-N-acetyl-glycin-äthylester, N-Acetyl-[phenylglycin-äthylester-o-carbonsäure]**  $C_{13}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Halbesterifizierung der N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (S. 352) (VORLÄNDER, MEUSEL, B. 33, 3184). — F: 86—87° (V., M.). 100 ccm der bei 13° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 2,40 g (V., B. 35, 1686). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,8 \times 10^{-4}$  (V.).

**N-[2-Carbomethoxy-phenyl]-N-acetyl-glycin-methylester, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester**  $C_{13}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-dimethylester (S. 350) mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid (BAYER & Co., D. R. P. 117059; C. 1901 I, 347). — F: 83° (B. & Co.), 81—82°; Kp<sub>90</sub>: 205—212° (geringe Zers.) (VORLÄNDER, B. 35, 1686). — Gibt mit methylalkoholischer Natriummethylatlösung N-Acetyl-indoxylsäure-methylester (Syst. No. 3337) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; C. 1902 I, 82).

**2-[Acetyl-cyanmethyl-amino]-benzoesäure-methylester, N-Cyanmethyl-N-acetyl-anthranilsäure-methylester, N-Acetyl-[phenylglycinnitril-o-carbonsäure-methylester]**  $C_{13}H_{13}O_3N_3 = NC \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester (S. 350) und Essigsäureanhydrid (VORLÄNDER, B. 35, 1686) in Gegenwart von Natriumacetat (KOHNER, J. pr. [2] 63, 401; H. ERDMANN, D. R. P. 123695; C. 1901 II, 799). — Farblose Nadeln (aus Benzol-Ligroin). Schmeckt bitter (K.). F: 81—83° (V.), 82—83° (K.), 93° (H. E., D. R. P. 123695). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (K.). — Liefert, mit Naphthalin gemischt und mit Kali bei 150—170° verschmolzen, ein gelbes Salz, das in wäßr. Lösung bei der Oxydation durch Luft Indigo gibt (H. E., J. pr. [2] 63, 391; D. R. P. 123695).

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-acetyl-glycin, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäureäthylester]**  $C_{13}H_{15}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Halbverseifung des N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylesters (s. u.) (VORLÄNDER, MEUSEL, B. 33, 3184). — F: 130—132° (V., M.). 100 ccm der bei 13° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,41 g Ester (V., B. 35, 1686). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,0 \times 10^{-4}$  (V.).

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-acetyl-glycin-äthylester, N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester**  $C_{15}H_{19}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Esterifizierung der N-Acetyl-[phenylglycin-o-carbonsäure] (VORLÄNDER, MEUSEL, B. 33, 3184). Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester mit Acetylchlorid oder Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 117059; C. 1901 I, 347; V., WEISSBRENNER, B. 33, 556; V., M.). — Tafeln oder Prismen (aus Äther oder Petroläther). Schmilzt bei 63—64°; siedet unter 15 mm Druck bei 214—218° fast unzersetzt (VORLÄNDER, B. 35, 1686). — Gibt mit Alkali eine rotgelbe Schmelze, aus deren wäßr. Lösung beim Einleiten von Luft Indigo ausfällt (B. & Co., D. R. P. 138177; C. 1903 I, 211; V., W.). Durch alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht in der Kälte N-Acetyl-indoxylsäure-äthylester (Syst. No. 3337) (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; C. 1902 I, 82), in der Wärme Indoxylsäure-äthylester (V., W.). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure auf 100° entstehen Indigosulfonsäuren (V., W.).

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-propionyl-glycin-äthylester, N-Propionyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester**  $C_{16}H_{21}O_5N = C_3H_7 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester durch Acylierung (VORLÄNDER, B. 35, 1686). — F: 64—66°.

**N-[2-Carboxy-phenyl]-N-benzoyl-glycin, N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]**  $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln von Phenylglycin-o-carbonsäure in alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (VORLÄNDER, B. 35, 1685). Aus N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (s. u.) durch Verseifung (V.). Durch Oxydation von (nicht näher beschriebenem) N-o-Tolyl-N-benzoyl-glycin mit Kaliumpermanganat (BAYER & Co., D. R. P. 102893; *Frdl.* 5, 402). — Krystalle (aus Alkohol). F: 197° (B. & Co.), gegen 195° (Zers.) (V.).

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-benzoyl-glycin, N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäureäthylester]**  $C_{18}H_{21}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des Phenylglycin-o-carbonsäureäthylesters (S. 351) mit Benzoylchlorid und Sodablösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138207; C. 1903 I, 304). — F: 141—143°.

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-benzoyl-glycin-äthylester, N-Benzoyl-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester**  $C_{20}H_{25}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 351) und Benzoylchlorid (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; C. 1902 I, 82; vgl. VORLÄNDER, B. 35, 1685). — F: 53—54° (L. & Co.), 51—52° (V.).

**N-[2-Carboxy-phenyl]-N-carbäthoxy-glycin-äthylester, N-Carbäthoxy-[phenylglycinäthylester-o-carbonsäure]**  $C_{14}H_{11}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Phenylglycinäthylester-o-carbonsäure (S. 349) und Chlorameisensäureäthylester (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138207; C. 1903 I, 304). — F: 114—116°.

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-carbäthoxy-glycin, N-Carbäthoxy-[phenylglycin-o-carbonsäureäthylester]**  $C_{14}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Natriumsalz des Phenylglycin-o-carbonsäureäthylesters (S. 351) und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von Sodälösung (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 138207); C. 1903 I, 304). — F: 106—108°.

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-carbomethoxy-glycin-äthylester, N-Carbomethoxy-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester**  $C_{15}H_{13}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester und Chlorameisensäuremethylester (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; C. 1902 I, 82). — F: 60—61°.

**N-[2-Carbäthoxy-phenyl]-N-carbäthoxy-glycin-äthylester, N-Carbäthoxy-[phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester**  $C_{16}H_{15}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester und Chlorameisensäureäthylester (LEONHARDT & Co., D. R. P. 126962; C. 1902 I, 82; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127648; C. 1902 I, 337; VORLÄNDER, B. 35, 1686). — F: 50° (L. & Co.), 48—50° (V.), 48° (B. A. S. F.); Kp: oberhalb 360°; leicht löslich in organischen Lösungsmitteln (B. A. S. F.).

**Anthranilsäure-N.N-diessigsäure, [2-Carboxy-phenyl]-iminodiessigsäure, Anilin-N.N-diessigsäure-o-carbonsäure**  $C_{11}H_{11}O_6N = (HO_2C \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure und 2 Mol.-Gew. Chloressigsäure in neutraler Lösung oder aus phenylglycin-o-carbonsäurem Natrium und chloressigsäurem Natrium bei 2-stdg. Kochen in wäßr. Lösung (VORLÄNDER, MUMME, B. 33, 3182; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 127178, 128955; C. 1902 I, 151, 690<sup>1)</sup>). — Tafeln oder Blättchen (aus Wasser). F: ca. 212° (Zers.) (V., M.), 215° (B. A. S. F., D. R. P. 128955). — Bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln entsteht zunächst Phenylglycin-o-carbonsäure, dann Anthranilsäure (B. A. S. F., D. R. P. 149346; C. 1904 I, 847). Beim Kochen mit Natronlauge entsteht Indoxyl-N-essigsäure (Syst. No. 3113), beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ätzkali auf 200° Indoxylsäure-N-essigsäure (Syst. No. 3337), beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ätzkali und Kalk auf 300° entsteht ein Produkt, das, in wäßr. Lösung mit Luft oxydiert, Indigo abscheidet (B. A. S. F., D. R. P. 128955; vgl. V., M.).

**Trimethylester**  $C_{14}H_{17}O_6N = (CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Anthranilsäure-N.N-diessigsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (V., M., B. 33, 3182). — F: 62°.

**2-Glykoloyl-amino-benzoesäure, N-Glykoloyl-anthranilsäure**  $C_8H_9O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Glykolsäure (Bd. III, S. 228) (Höcherster Farb., D. R. P. 153576; C. 1904 II, 678). — F: 167°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in organischen Lösungsmitteln (H. F., D. R. P. 153576). — Liefert beim Schmelzen mit Alkali ein Produkt, das in wäßriger Lösung mit Luft oxydiert, Indigo abscheidet (H. F., D. R. P. 153577; C. 1904 II, 679).

e) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen, Oxo-aminen und Amino-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches keine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

**$\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-propionitril, N-[2-Carboxy-phenyl]-alaninnitril**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Äthylidenanthranilsäure (S. 333) in Methylalkohol mit wäßr. Blausäure auf 60—75° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; C. 1905 I, 316). — F: 192°.

**Diphenylamin-dicarbonssäure-(2.2')**  $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit wäßr. Ammoniak in Gegenwart von Kupfer im geschlossenen Rohr auf ca. 125° (Höcherster Farb., D. R. P. 145605; C. 1903 II, 1099; ULLMANN, A. 355, 352). Beim Erhitzen der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure und Anthranilsäure bei Gegenwart von Kupfer mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 115—120° (H. F., D. R. P. 148179; C. 1904 I, 412; vgl. U.) oder beim Kochen von 2-chlor-benzoesäurem Kalium mit Anthranilsäure und wasserfreier Soda bei Gegenwart von etwas Kupfer in

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlusstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von JACKSON, KENNER (Soc. 1928, 579).

möglichst wenig Amylalkohol (U.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 295° (Zers.); unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Benzol, schwer löslich in Alkohol (U.). — Natriumsalz. Sehr wenig löslich in verd. Natronlauge (H. F., D. R. P. 145605). — Saures Kaliumsalz. Krystallnadeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in warmen verdünnten Alkalien (H. F., D. R. P. 148179).

2-Salicylamino-benzoesäure, N-Salicyl-anthranilsäure  $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von [2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H \\ \diagdown \\ N=N \end{matrix}$  (Syst. No. 3876) mit verd. Salzsäure oder Schwefelsäure (MEYER, A. 351, 279). — Farblose Nadeln (aus Alkohol + Wasser). F: 212°. Gibt mit Eisenchlorid keine Farbreaktion. — Gibt mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Schwefelsäure 6-Oxo-2-[2-acetoxy-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} CO \cdot O \\ \diagdown \\ N = C \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 4300).

2-Anisoylamino-benzoesäure, N-Anisoyl-anthranilsäure  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von alkoh. Kalilauge auf 2-Nitro- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. X, S. 356) (PSCHORR, WOLFES, B. 32, 3404). — Darst. Durch Einw. von Anisoylchlorid (Bd. X, S. 163) auf Anthranilsäure in verd. Natronlauge (P., W.). — Spieße (aus Alkohol). F: 232° (korr.). Löslich in ca. 10 Tln. siedendem Alkohol, Eisessig oder Aceton, etwas schwerer in Nitrobenzol, Toluol und Äther, schwer löslich in Chloroform, fast unlöslich in Wasser und Ligroin.

[2-Carboxy-anilino]-malonsäurediäthylester  $C_{14}H_{17}O_6N = (C_2H_5 \cdot O_2C)_2CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen von 28 g Anthranilsäure und 24 g Brommalonester (Bd. II, S. 594) in 200 ccm Wasser (VORLÄNDER, KOETTNITZ, B. 33, 2467). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 127°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung rotbraun. — Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht Indigo-disulfonsäure-(5.5') (Syst. No. 3707). Beim Schmelzen mit Ätzkali bildet sich Indoxyl (Syst. No. 3113) bzw. Indigo (Syst. No. 3599).

1-[2-Carboxy-phenyliminoacetyl]-semicarbazid  $C_{10}H_{10}O_4N_4 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von [ $\beta, \beta$ -Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (S. 333) mit einer wäßr. Lösung von salzsaurem Semicarbazid (GÄRTNER, A. 332, 243). — Gelbliche Nadeln (aus heißer Essigsäure). Zersetzt sich bei 278—280°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol und den übrigen organischen Lösungsmitteln. —  $Ca(C_{10}H_9O_4N_4)_2 + 11 H_2O$ . Nadelbüschel. Geht beim Kochen mit Wasser in ein schwer lösliches Salz über. —  $Ba(C_{10}H_9O_4N_4)_2 + 9\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln.

N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Kondensation von Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) mit Anthranilsäure in Toluol-Lösung oder wäßr. Lösung (KOWALSKI, NIEMEN-TOWSKI, B. 30, 1190). — Nadeln (aus Alkohol). F: 295°. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser; löslich in konz. Salzsäure und in Alkalien.

2-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure, N-Acetoacetyl-anthranilsäure, Acetessigsäure-[2-carboxy-anilid]  $C_{11}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure mit 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 632) (PELLIZZARI, G. 21 I, 345). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in Äther.

5.6-Dimethoxy-2-[2-carboxy-phenyliminomethyl]-benzoesäure bzw. 6.7-Dimethoxy-3-[2-carboxy-anilino]-phthalid  $C_{17}H_{15}O_8N = HO_2C \cdot (CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_2 \cdot \begin{matrix} CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \\ \diagdown \\ CO \end{matrix} \cdot O$ , Opiansäure-[2-carboxy-anil]. B. Beim Vermischen der alkoh. Lösungen von Opiansäure (Bd. X, S. 990) und Anthranilsäure (LIEBERMANN, B. 29, 2035). — Krystalle. F: 231°.

N,N'-Äthylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N,N'-Äthylen-di-anthranilsäure, N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-äthylendiamin  $C_{16}H_{16}O_4N_4 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . B. Der Diäthylester entsteht beim Erhitzen von 4 Mol.-Gew. Anthranilsäure-äthylester

mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid, zweckmäßig unter Zusatz von Zink- oder Calciumcarbonat, auf 140–160°; man verseift den Diäthylester durch Erwärmen mit alkoh. Kali (FRÄNKEL, SPIRO, *B. 28*, 1686; D. R. P. 83056; *Frdl.* 4, 1031). — Krystalle (aus Nitrobenzol). F: 213° bis 214°. Kaum löslich in Wasser, schwer in den meisten organischen Solvenzien; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien. — Beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd auf 260–300° entsteht eine Verbindung, die sich an der Luft zu Indigo oxydiert.

Diäthylester  $C_{20}H_{28}O_4N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 117°; unlöslich in verd. Salzsäure (F., Sp., *B. 28*, 1686).

N.N'-Pentamethylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Pentamethylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-pentamethylendiamin  $C_{15}H_{22}O_6N_4 = CH_2[CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . B. Aus Anthranilsäure und Pentamethylenbromid beim Kochen in methylalkoholischer Lösung (SCHOLTZ, WASSERMANN, *B. 40*, 857). — Nadeln. F: 171°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Wasser.

3'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4 g 3'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 328), 10,5 g Zinnchlorür, 10 ccm rauchender Salzsäure und etwas Alkohol (ULLMANN, A. 355, 331). — Farblose Nadeln (aus Toluol). F: 166° (Zers.). Unlöslich in Äther und Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig; die fast farblose Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert beim Erwärmen grün.

4'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{11}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 5 g 2-Chlor-benzoesäure, 5 g p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in 12 ccm Amylalkohol in Gegenwart von 5 g Kaliumcarbonat und 0,1 g Kupfer bei 140–150° (ULLMANN, A. 355, 334). Aus Anthranilsäure und 4-Brom-anilin (Bd. XII, S. 636) in Amylalkohol bei Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer oder dessen Salzen (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C. 1906* II, 931). Aus 4'-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-carbonsäure-(2) (Syst. No. 1923) mit 60%iger Schwefelsäure bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur (ULLMANN, D. R. P. 193351; *C. 1908* I, 429). — Nadeln (aus Xylol). F: 205° (Zers.); unlöslich in Ligroin und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; die Lösung in verd. Salzsäure färbt sich an der Luft violett (U., A. 355, 335).

N.N'-p-Phenylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-p-Phenylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-p-phenylendiamin  $C_{20}H_{16}O_6N_4 = C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Neben 4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 328) bei  $3\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von Anthranilsäure und p-Dibrom-benzol in Amylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat, Kupferchlorür und Kupfer auf 140–150° (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; *C. 1906* II, 931; ULLMANN, MAAG, *B. 39*, 1694). Aus 4'-Brom-diphenylamin-carbonsäure-(2) und Anthranilsäure in Amylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupferchlorür (U., M.). — Blättchen (aus Pyridin). Färbt sich bei 276° dunkel und schmilzt bei 286° (U., M.), bei 288° (G., U.) unter Zersetzung. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol und Ligroin, schwer löslich in siedendem Anilin und Nitrobenzol, leicht in siedendem Pyridin mit grüner Farbe (U., M.). Die rotviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird durch etwas Salpeter oder Kaliumdichromat kirschrot (U., M.).

4'-Chlor-2',6'-diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_2N_2Cl = (H_2N)_2C_6H_3Cl \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 4'-Chlor-2',6'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 329) mit Zinn und Salzsäure (JOURDAN, *B. 18*, 1455). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht gegen 235° und schmilzt bei 245° unter starker Gasentwicklung. Schwer löslich in heißem Wasser, Äther und in heißem Alkohol, kaum löslich in Benzol und Ligroin. Wird in salzsaurer Lösung durch Eisenchlorid braunviolett gefärbt. — Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure entweicht Kohlendioxyd.

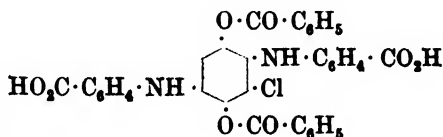
N.N'-o-Xylylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-o-Xylylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-o-xylylendiamin  $C_{22}H_{18}O_6N_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Erwärmen von o-Xylylenbromid (Bd. V, S. 366) und Anthranilsäure in Alkohol (SCHOLTZ, *B. 31*, 631). — Prismen (aus Acetessigester). Bräunt sich von 245° ab und schmilzt bei 259–260° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in heißem Alkohol. — Silbersalz. Weißer pulveriger Niederschlag (aus viel siedendem Wasser). — Calcium- und Barium-Salz. Krystallinische Pulver (aus heißem Wasser).

N.N'-m-Xylylen-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-m-Xylylen-di-anthranilsäure, N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-m-xylylendiamin  $C_{22}H_{18}O_6N_4 = C_6H_4(CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus m-Xylylenbromid und Anthranilsäure in Alkohol (HAFFFAAR, *B. 36*, 1673). — Hellgelber mikrokrySTALLINISCHER Niederschlag. F: 247° (Zers.). —  $K_2C_{22}H_{16}O_6N_4$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 123°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $CaC_{22}H_{16}O_6N_4$ . Amorpher Niederschlag. Schmilzt oberhalb 300°. Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $Fe_2(C_{22}H_{16}O_6N_4)_2$ . Dunkelbrauner Niederschlag. Sintert bei 280°, ohne bis 300° zu schmelzen. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

**N.N'-(Diphenylen-(4.4'))-bis-[2-amino-benzoesäure]**, **N.N'-(Diphenylen-(4.4'))-di-anthranilsäure**, **N.N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-benzidin**  $C_{26}H_{20}O_4N_2 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Beim Kochen von 2-Chlor-benzoesäure mit Benzidin (Bd. XIII, S. 214) in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kupfer in Amylalkohol (KADIERA, *B.* 38, 3577). — *F*: 278° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Essigsäure und Pyridin, schwer in siedendem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol. — Beim Erwärmen auf 285° entsteht N.N'-Di-phenyl-benzidin (Bd. XIII, S. 223).

**2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamino]-benzoesäure**, **N-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-anthranilsäure**, **N-[2-Carboxy-phenyl]-leukauramin**  $C_{24}H_{27}O_3N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Stehen der alkoh. Lösung von äquimolekularen Mengen Anthranilsäure und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl (Bd. XIII, S. 698) (MÖHLAU, HEINZE, *B.* 35, 373). — Prismen (aus Chloroform). *F*: 173°. Leicht löslich in Benzol, Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. — Wird bei längerem Kochen mit Alkohol wieder zerlegt.

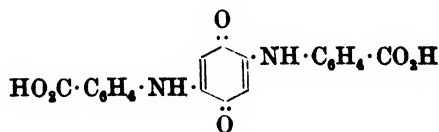
**3-Chlor-2.5-bis-[2-carboxy-anilino]-hydrochinon-1.4-dibenzoesäure**  $C_{24}H_{17}O_6N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen von 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon (s. u.) mit Benzoylchlorid (VILLE, ASTRE, *C. r.* 120, 878; *Bl.* [3] 13, 749). — Ockerfarben, amorph. Unlöslich in Wasser und Ligroin, sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.



**β-[2-Carbomethoxy-anilino]-butyraldehyd-[2-carbomethoxy-anil]**  $C_{20}H_{22}O_4N_2 = CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . *B.* Aus Anthranilsäure-methylester und Acetaldehyd in wäßrig-salzsaurer Lösung (MEHNER, *J. pr.* [2] 63, 261). — Krystalle (aus Ligroin). *F*: 146°.

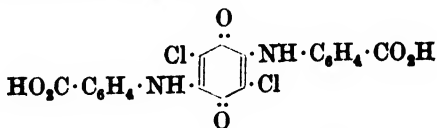
**2-[4-Amino-benzalamino]-benzoesäure**, **[4-Amino-benzal]-anthranilsäure**  $C_{14}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei  $\frac{1}{2}$  stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen Anthranilsäure und 4-Amino-benzaldehyd (S. 29) in alkoh. Lösung (PAWLEWSKI, *B.* 38, 1684). — Dunkelrote, blauschimmernde Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). *F*: 225—227° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Eisessig.

**N.N'-(Chinonylen-(2.5))-bis-[2-amino-benzoesäure]**, **N.N'-(Chinonylen-(2.5))-di-anthranilsäure**, **2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon**  $C_{20}H_{11}O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 5—6 stdg. Erwärmen von 1,5 Mol.-Gew. Chinon (Bd. VII, S. 609) mit 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Alkohol auf 50° (VILLE, ASTRE, *C. r.* 120, 685, 878; *Bl.* [3] 13, 746; vgl. SUCHANEK, *J. pr.* [2] 90, [1914], 479). — Braunrote Blättchen. Wird bei ca. 315° teigig und zersetzt sich dann ohne zu schmelzen. Unlöslich in Benzol und Ligroin, kaum löslich in Wasser, Äther und Chloroform, wenig in Alkohol. — Liefert ein Dinitrosoderivat. —  $K_2C_{20}H_{11}O_6N_4 + 2H_2O$ . Nadeln.



**2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon-mono-[2-carboxy-anil]**  $C_{21}H_{13}O_7N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(O)(N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon beim Kochen von 1,5 Mol.-Gew. Chinon mit 1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Eisessig; man filtriert von 2.5-Bis-[2-carboxy-anilino]-chinon ab und engt das Filtrat ein (VILLE, ASTRE, *C. r.* 120, 686; *Bl.* [3] 13, 748). — Schwarz. Erweicht unter 100° und schmilzt gegen 145° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.

**N.N'-(3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5))-bis-[2-amino-benzoesäure]**, **N.N'-(3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5))-di-anthranilsäure**, **3.6-Dichlor-2.5-bis-[2-carboxy-anilino]-chinon**  $C_{20}H_{11}O_6N_2Cl_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von 6,345 g Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634), gelöst in 90 ccm Alkohol-Essigester (1 Tl. Alkohol, 1 Tl. Essigester), mit 2,74 g Anthranilsäure, gelöst in 30 ccm Alkohol-Essigester, auf 70—80° (ASTRE, *Bl.* [3] 15, 1027). — Nadeln. Wird gegen 300° teigig. Unlöslich in Chloroform und Benzol, sehr wenig löslich in Wasser und Äther, ziemlich in Alkohol mit grüngelber Farbe.





**5.5'-Bis-[2-carboxy-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4')**, „Lignon-blau-o-dicarbonssäure“  $C_{28}H_{22}O_8N_2 =$   

$$OC \begin{array}{c} \diagup C(O \cdot CH_3) \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \end{array} \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{array} C = C \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown CH \end{array} \begin{array}{c} \diagup C(O \cdot CH_3) \\ \diagdown C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \end{array} CO.$$
 Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, B. 42, 1852. — B. Aus Cörlignon (Bd. VIII, S. 537) und Anthranilsäure in Eisessig; man befreit den Niederschlag von Eisessig und behandelt ihn dann mit Sodaaflösung, wobei das Natriumsalz ungelöst bleibt; es wird mit Mineralsäure zerlegt (LIEBERMANN, FLATAU, B. 30, 241). — Violette Flocken (L., F.).

**2-Carboxy-anilinoessigsäure-[2-carboxy-anilid]**, [N-(2-Carboxy-phenyl)-glycin]-[2-carboxy-anilid]  $C_{16}H_{14}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) aus 1 Mol.-Gew. Glyoxal-natriumdisulfid (Bd. I, S. 761) und  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Anthranilsäure; man trennt die Säuren durch heißes Wasser, in dem 2-Carboxy-anilinoessigsäure-[2-carboxy-anilid] unlöslich ist (HINSBERG, ROSENZWEIG, B. 27, 3253). — Nadelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $250^\circ$ . Unlöslich in Wasser.

**2-[(N-Methyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester**, N-[N-Methyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einwirkung von wäßriger Methylaminlösung auf N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Gefäß auf dem Wasserbade (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 164; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{11}H_{14}O_5N_2 + HCl$ . Weiße Kryställchen (aus Alkohol + Äther). F:  $202^\circ$ .

**2-[(N,N-Dimethyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester**, N-[N,N-Dimethyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester  $C_{13}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einwirkung von alkoholischer Dimethylaminlösung auf N-[Chloracetyl]-anthranilsäure-methylester (E., O., A. 311, 164; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{13}H_{16}O_5N_2 + HBr$ . Weiße Kryställchen (aus absol. Alkohol). F:  $195^\circ$  (Zers.).

**2-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester**, N-[N-Äthyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester  $C_{13}H_{18}O_5N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einwirkung von wäßriger Äthylaminlösung auf N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester in Gegenwart von Alkohol im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (E., O., A. 311, 164; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{13}H_{18}O_5N_2 + HCl$ . Krystalle (aus wäßr. Aceton). F:  $191^\circ$  (Zers.).

**2-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester**, N-[N,N-Diäthyl-glycyl]-anthranilsäure-methylester  $C_{15}H_{20}O_5N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von absolut-alkoholischem Diäthylamin auf N-Chloracetyl-anthranilsäure-methylester auf dem Wasserbade (E., O., A. 311, 165; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{15}H_{20}O_5N_2 + HBr$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F:  $120^\circ$ .

**2-[2-Amino-benzamino]-benzoesäure**, N-[2-Amino-benzoyl]-anthranilsäure, Anthranoyl-anthranilsäure  $C_{14}H_{13}O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure (S. 341) in heißem Alkohol mit salzsaurer Titantrichloridlösung (MEYER, A. 351, 274; SCHROETER, EISLEB, A. 367, 128). Beim Erwärmen von Anthranoyl-anthranilsäure-methylester bzw. -äthylester (S. 360) mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge (SCHROETER, B. 40, 1618). Aus Phthalimid (Syst. No. 3207) mit Natriumhypochloritlösung in Gegenwart von Natronlauge neben anderen Produkten (MOHR, KÖHLER, B. 39, 1057; MEYER, B. 39, 1451; MOHR, KÖHLER, ULRICH, J. pr.

[2] 79, 281; 80, 1, 14, 18, 22). Man übergießt 1,63 g Isatosäureanhydrid  $C_8H_5 \begin{array}{c} \diagup CO \cdot O \\ \diagdown NH \cdot CO \end{array}$  (Syst. No. 4298) mit 50 ccm Wasser, trägt bei Siedehitze ca.  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. 1,5 n-Kalilauge langsam ein und säuert nach dem Erkalten vorsichtig mit Eisessig an (MOHR, KÖ., U., J. pr. [2] 79, 304). Man verrührt 8,15 g Isatosäureanhydrid und 6,85 g Anthranilsäure mit 10 ccm Wasser und fügt bei  $50^\circ$  allmählich 71 ccm 1,15 n-Natronlauge hinzu; die klare Lösung wird mit Eisessig angesäuert (MOHR, KÖ., U., J. pr. [2] 79, 320). Beim Erhitzen von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568) mit alkoh. Kali, neben Anthranilsäure (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GRÄFFENBERG, B. 35, 3478). — Darst. Man trägt in eine auf  $-3^\circ$  abgekühlte Lösung von 14,7 g Phthalimid in 50 ccm 2n-Natronlauge im Laufe von 7 Minuten eine Natriumhypochloritlösung ein, enthaltend 7,5 g NaOCl und 0,8 g NaOH, dargestellt durch Einleiten von Chlor in 2n-Natronlauge, und erwärmt bis zur Beendigung der Kohlendioxydentwicklung auf dem Dampfbade (2—3 Stdn.); das ausgeschiedene Natriumsalz wäscht man mit wenig kaltem Wasser und zersetzt es in wäßr. Lösung mit Eisessig (MOHR, KÖ., U., J. pr. [2] 80, 22). — Fast farblose Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $202^\circ$  (MOHR, KÖ., U., J. pr. [2] 80, 28),  $203^\circ$  (MEYER, A. 351, 274),  $203-204^\circ$  (SCHW.; SCHW., El.).

Zersetzt sich bald oberhalb des Schmelzpunktes unter Wasserabspaltung; bei längerem Erhitzen tritt  $\text{CO}_2$ -Abspaltung ein unter Bildung hochmolekularer Anhydroprodukte (SCHR.; SCHR., Er.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, ziemlich leicht löslich in Äther; die Lösungen in Äther oder Benzol fluorescieren blau, nicht aber die alkoh. Lösung; 1 g löst sich in ca. 340 ccm siedendem Benzol oder in 33–35 ccm siedendem 50-volumprozentigem Alkohol; löslich in kalter, überschüssiger Sodalösung; leicht löslich in verd. Salzsäure (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] 80, 28). — Bei der Einw. von Thionylchlorid erhält man das Hydrochlorid des 6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-

4.5-benzo-1.3-oxazins  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4383) (SCHR.; SCHR., Er.; MOHR, KÖ., *J. pr.* [2] 80, 539). Mit salpetriger Säure entsteht [2-Carboxy-phenyl]-oxo-benzo-1.2.3-triazindihydrid  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{N} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3876) (MEYER, A. 351, 278). Beim Kochen

mit Natronlauge entsteht Anthranilsäure (A., SCHM., Gr., B. 35, 3479). Anthranoyl-anthranilsäure liefert beim kurzen Erwärmen mit genau 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  Acetyl-anthranoyl-anthranilsäure (s. u.) (A., SCHM., Gr.; MOHR, KÖ., B. 40, 997; *J. pr.* [2] 80, 535). Gibt bei längerem Erwärmen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$

6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4383) (MOHR, KÖ., B. 40, 997; *J. pr.* [2] 80, 521, 537). — Ammoniumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser (MEYER, A. 351, 269). — Lithiumsalz. Viel leichter löslich als das Ammoniumsalz (MEYER, A. 351, 269). —  $\text{NaC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 + 2,5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln mit schwach blauvioletttem Schimmer. 1 Tl. löst sich in 12–13 Tln. Wasser von  $20$ – $25^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in Alkohol; sehr wenig löslich in verd. Natronlauge (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] 80, 30). —  $\text{KC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3$  (bei  $110^\circ$ ) (A., SCHM., Gr.). Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in verd. Kalilauge (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] 80, 32). —  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3)_2$ . Grasgrüne Nadeln (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] 80, 33). —  $\text{Cu}(\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Hellgrüne mikroskopische Warzen. Schwer löslich in kaltem Wasser (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] 80, 32). — Bariumsalz. Prismen. Schwer löslich (MOHR, KÖ., U., *J. pr.* [2] 80, 32). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in kalter verdünnter Salzsäure (MEYER, A. 351, 274, 278; MOHR, KÖ., B. 39, 1057). — Sulfat. Krystalle. Sehr wenig löslich in kaltem, namentlich säurehaltigem Wasser (MEYER, A. 351, 278). — Nitrat. Krystalle. Sehr schwer löslich in kaltem, namentlich säurehaltigem Wasser (MEYER, A. 351, 278).

Acetyl-anthranoyl-anthranilsäure  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim kurzen Erhitzen von 0,5 g Anthranoyl-anthranilsäure mit 0,2 g Essigsäureanhydrid auf  $100^\circ$  (ANSCHÜTZ, SCHMIDT, GREIFFENBERG, B. 35, 3479; MOHR, KÖHLER, *J. pr.* [2] 80, 521, 535). Durch Kochen von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolidihydrid (Syst. No. 3568) mit Sodalösung (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, B. 30, 1188; vgl.

A., SCH., G.). Man erhitzt „Acetylanthranil“  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \diagdown \\ \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4279) und Anthranilsäure zunächst  $\frac{1}{2}$  Stde. auf  $125^\circ$  und dann 2 Stdn. auf  $100^\circ$ ; daneben entsteht 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-methyl-chinazolidihydrid (Syst. No. 3568) (A., SCH., G.). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $226^\circ$  (Kow., N.),  $225$ – $226^\circ$  (A., SCH., G.),  $221,5$ – $222^\circ$  (M., KÖ.). — Liefert bei etwa 1-stdg. Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (M., KÖ.). — Ammoniumsalz. Weiße Nadeln (M., KÖ.). — Natriumsalz. Schwer löslich in überschüssiger Natronlauge oder Sodalösung (M., KÖ.).

[2-Nitro-benzoyl]-anthranoyl-anthranilsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Schütteln von in Wasser gelöstem anthranoylanthranilsäurem Lithium mit einer äther. Lösung von 2-Nitro-benzoylchlorid (MEYER, A. 351, 275). — Fast farblose Krystalle (aus 96%igem Alkohol). Schmilzt bei  $224^\circ$  unter Gasentwicklung.

Phenacetyl-anthranoyl-anthranilsäure  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — B. Durch Kochen einer alkal. Lösung von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-benzyl-chinazolidihydrid (Syst. No. 3572) (N., C. 1902 II, 122). — Farblose Stäbchen. Schmilzt bei  $190^\circ$  unter Aufschäumen. Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_3$ . Weißer lichtempfindlicher Niederschlag.

Carboxyacetyl-anthranoyl-anthranilsäure  $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_3 = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — B. Durch Erhitzen einer alkal. Lösung von 3-[2-Carboxy-phenyl]-4-oxo-2-carboxymethyl-chinazolidihydrid (Syst. No. 3696) (N., C. 1902 II, 122). — Stäbchen. Schmilzt bei  $190^\circ$  unter Aufschäumen. Leicht löslich in Wasser und organischen Solvenzien.

**Malonyl-bis-[anthranoyl-anthranilsäure]**  $C_{21}H_{24}O_8N_4 = CH_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von NIEMENTOWSKI. — B. Durch Kochen der alkal. Lösung von Bis-[3-(2-carboxy-phenyl)-4-oxo-dihydrochinazoly-(2)]-methan (Syst. No. 4146) (N., C. 1902 II, 122). — Nadeln. Schmilzt bei 263—265° unter Aufschäumen. Sehr wenig löslich in organischen Solvenzien; löslich in Alkalilauge, unlöslich in verd. Säuren.

**Anthranoyl-anthranilsäure-methylester**  $C_{16}H_{14}O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-methylester mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (SCHROETER, B. 40, 1619). Beim Kochen von Anthranoyl-anthranilsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (MEYER, A. 351, 274). — Fast farblose, geruchlose Nadelchen (aus Methylalkohol). F: 115° (SCH.), 118—119°; schwer löslich in Methylalkohol (M.). —  $C_{16}H_{14}O_5N_2 + HCl$ . Krystalle (aus verd. Salzsäure). Schmilzt unscharf bei 175—180°; schwer löslich in heißem Alkohol und in verd. Salzsäure (SCH.).

**Anthranoyl-anthranilsäure-äthylester**  $C_{18}H_{16}O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion des N-[2-Nitro-benzoyl]-anthranilsäure-äthylesters mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (SCHROETER, B. 40, 1619). — Derbe gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 105—106,8°. — Wird durch kurzes Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. wäßrig-alkoholischer Natronlauge zu Anthranoyl-anthranilsäure verseift. — Hydrochlorid. Schwer löslich in verd. Salzsäure und in heißem Alkohol.

**Dianthranoylanthranilsäure**  $C_{21}H_{18}O_8N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von [2-Nitro-benzoyl]-anthranoyl-anthranilsäure in heißem Alkohol mit 20%iger Titantrichloridlösung (MEYER, A. 351, 276). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Amylacetat). Schmilzt bei 228° unter Gasentwicklung, wird gleich darauf fest und zersetzt sich dann erst bei hoher Temperatur. Schwer löslich in Methylalkohol, leicht in heißem Amylacetat. — Gibt mit salpetriger Säure die Verbindung

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO-N} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CO}_2H \\ \text{N} = \text{N} \end{array}$$
 (Syst. No. 3876). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln.

**Acetylanthranoylanthranilsäureamid**  $C_{16}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 6-Oxo-2-[2-acetamino-phenyl]-4,5-benzo-1,3-oxazin

$$C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \\ \text{N} = \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \end{array}$$
 (Syst. No. 4383) beim Kochen mit alkoh. Ammoniak (MOHR, KÖHLER, J. pr. [2] 80, 540; B. 40, 998). — Weiße dünne Prismen oder Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt bei mittlerer Erwärnungsgeschwindigkeit unter Zersetzung bei 226—227°, bei schnellem Erhitzen bei 232°. Unlöslich in kalter verdünnter Natronlauge. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 4-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3774).

**[2-Nitro-benzoyl]-dianthranoylanthranilsäure**  $C_{26}H_{20}O_8N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus dianthranoylanthranilsäurem Lithium und 2-Nitro-benzoylchlorid (MEYER, A. 351, 277). — Kreidiges, schmutzig weißes, kristallinisches Pulver (aus siedendem Methylalkohol). Zersetzt sich zwischen 170° und 200° unter Dunkelfärbung.

**Trianthranoylanthranilsäure**  $C_{28}H_{22}O_8N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von [2-Nitro-benzoyl]-dianthranoylanthranilsäure in heißer alkoholischer Lösung mit 20%iger Titantrichloridlösung (M., A. 351, 277). — Amorphe, flockige, schmutzigweiße Masse (aus Amylacetat oder Alkoholen). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen.

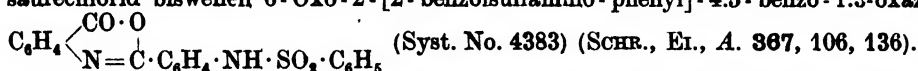
**Anthranoyl-methylanthranilsäure**  $C_{15}H_{14}O_5N_2 = NH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylanthranilsäure (S. 362) beim Stehen in konz. Schwefelsäure (SCHROETER, EISELER, A. 367, 148). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 170°; zersetzt sich bei langsamem Erhitzen. — Kupfersalz. Olivgrüne Nadeln.

**Anthranoyl-phenylanthranilsäure**  $C_{20}H_{16}O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von N-Phenyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure (S. 342) in wenig siedendem Alkohol mit 25%iger Titantrichloridlösung (SCHRA., Ex., A. 367, 146). — Gelbliche Nadeln (aus 80%igem Alkohol). F: 227° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Essigester, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff.

f) N-Derivate der Anthranilsäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Säuren.

**2-Benzolsulfamino-benzoesäure, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure**  $C_{17}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranilsäure (S. 310) und Benzolsulfochlorid

(Bd. XI, S. 34) in siedendem Xylol (PAWLEWSKI, B. 38, 1683). Man gibt zu einer Lösung von 1 Tl. Anthranilsäure in 5 Tln. 8%iger Natronlauge allmählich unter Schütteln 1,8 Tle. Benzolsulfchlorid, läßt die Temperatur nicht über 50—60° steigen und sorgt durch weiteren Zusatz von Natronlauge dafür, daß die Reaktion der Lösung alkalisch bleibt (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 104). — Federförmige Krystalle (aus siedendem Eisessig). F: 214—215° (P.), 214° (SCHR., EL., A. 367, 105). D<sub>4</sub>: 1,4255 (P.). Fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln (P.). — Wird durch mehrtägiges Stehen in konz. Schwefelsäure in Anthranilsäure und Benzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 26) gespalten (SCHR., EL., A. 367, 158). Erwärmt man 5 Tle. Benzolsulfonylanthranilsäure mit 4 Tln. Phosphorpentachlorid in 15 Tln. Benzol, bis klare Lösung eingetreten und die berechnete Menge Chlorwasserstoff abgespalten ist, so erhält man N-Benzolsulfonyl-anthranilsäurechlorid (s. u.) (SCHR., EL., A. 367, 105). Erhitzt man Benzolsulfonyl-anthranilsäure mit Phosphorpentachlorid, ohne Benzol als Verdünnungsmittel zuzusetzen, auf 130° bis 140° oder 140—160° bis zur klaren Schmelze, so entsteht neben Benzolsulfonylanthranilsäurechlorid bisweilen 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4,5-benzo-1,3-oxazin



**2-p-Toluolsulfamino-benzoesäure, N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Anthranilsäure und p-Toluolsulfchlorid (Bd. XI, S. 103) in 20%iger Natriumcarbonatlösung (ULLMANN, BLEIER, B. 35, 4274) oder in 8%iger Natronlauge (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 110). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). F: 217° (U., B.; SCHR., EL.). Leicht löslich in warmem Alkohol und Eisessig, schwer in warmem Benzol, sehr wenig in Ligroin und Wasser (U., B.).

**2-β-Naphthalinsulfamino-benzoesäure, N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure**  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Anthranilsäure und β-Naphthalinsulfchlorid (Bd. XI, S. 173) in Benzol (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 112). — Krystalle (aus Eisessig). F: 223°.

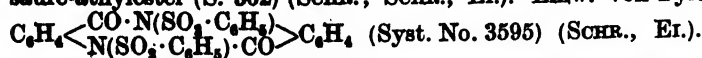
**2-Benzolsulfamino-benzoesäure-methylester, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-methylester**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Lösen von N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) in Methylalkohol (SCHROETER, EISLEB, A. 367, 107). — F: 107°. Unlöslich in Alkali. —  $\text{NaC}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{NS}$ . Blättchen.

**2-Benzolsulfamino-benzoesäure-äthylester, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus Anthranilsäure-äthylester und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34), gelöst in Äther (FRANKE, J. pr. [2] 44, 419). Aus N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) und Alkohol (SCHROETER, B. 40, 1618; SCHR., EISLEB, A. 367, 106). — F: 92,5° (F.; SCHR., EL., A. 367, 107). Leicht löslich in absol. Alkohol (F.). Unlöslich in wäbr. Alkali (SCHR., EL., A. 367, 107). — Wird durch mehrtägiges Stehen in konz. Schwefelsäure quantitativ in Anthranilsäure-äthylester und Benzolsulfonsäure gespalten (SCHR., EL., A. 367, 158) —  $\text{NaC}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NS}$ . Blättchen (SCHR., EL., A. 367, 107).

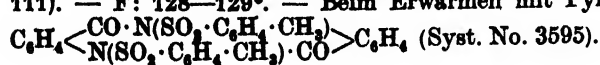
**2-p-Toluolsulfamino-benzoesäure-äthylester, N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (s. u.) und Alkohol (SCHR., EL., A. 367, 111). — F: 112°.

**2-β-Naphthalinsulfamino-benzoesäure-äthylester, N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure-äthylester**  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus N-β-Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 362) und Alkohol (SCHR., EL., A. 367, 113). — Nadeln. F: 131,5°.

**2-Benzolsulfamino-benzoylchlorid, N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NClS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus 5 Tln. N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure (S. 360) und 4 Tln. Phosphorpentachlorid in 15 Tln. Benzol beim Erwärmen bis zur klaren Lösung und Abspaltung der berechneten Menge Chlorwasserstoff (SCHR., EL., A. 367, 105). — Luftbeständige Krystalle. F: 155° (SCHR., B. 40, 1618; SCHR., EL.). Leicht löslich in heißem Benzol, Toluol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther (SCHR., EL.). — Gibt mit Anthranilsäure-äthylester (S. 319) in siedendem Benzol Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure-äthylester (S. 362) (SCHR.; SCHR., EL.). Einw. von Pyridin führt zu der Verbindung



**2-p-Toluolsulfamino-benzoylchlorid, N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid**  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{NClS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COCl}$ . B. Aus N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid in Benzol beim Erwärmen (SCHR., EL., A. 367, 111). — F: 128—129°. — Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht die Verbindung



**2- $\beta$ -Naphthalinsulfamino-benzoylchlorid**, N- $\beta$ -Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure-chlorid  $C_{17}H_{13}O_2NCIS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Aus der N- $\beta$ -Naphthalinsulfonyl-anthranilsäure (S. 361) und Phosphorpentachlorid in Benzol (SCHR., *Ex.*, A. 367, 112). — F: 132°. — Beim Erwärmen mit Pyridin entsteht die Verbindung  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot N(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \\ N(SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$  (Syst. No. 3595).

**2-Methansulfamino-benzamid**, [N-Methansulfonyl-anthranilsäure]-amid  $C_8H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Anthranilsäure-amid (S. 320) und Methansulfonsäurechlorid (Bd. IV, S. 5) (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 430). — Säulen (aus Wasser). F: 156–157°.

**2-Benzolsulfamino-benzamid**, [N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure]-amid  $C_{13}H_{11}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Anthranilsäure-amid (S. 320) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 417). Beim Behandeln von N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 361) mit wäbr. Ammoniak (SCHROETER, B. 40, 1618; SCHR., *EisLEB*, A. 367, 106). — Nadeln (aus Wasser). F: 166–167° (F.; SCHR.; SCHR., *El.*). Sehr leicht löslich in Alkohol, äußerst schwer in heißem Wasser und in Benzol, unlöslich in Petroläther (F.). Leicht löslich in Alkalien (SCHR.; SCHR., *El.*). — Zur Einw. von Phosphorpentachlorid bei 175° vgl.: F., *J. pr.* [2] 44, 422; SCHR., B. 40, 1617. —  $AgC_{13}H_{11}O_2N_2S$ . Weißes Pulver (F.).

**2-Benzolsulfamino-benzoesäure-methylamid**, [N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure]-methylamid  $C_{14}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester (S. 361) und alkoh. Methylamin im Einschlußrohr bei 140° (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 420). Aus Anthranilsäure-methylamid (S. 320) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (F.). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 114°. Unlöslich in kaltem Petroläther, leicht löslich in heißem Benzol, Alkohol und Äther.

**2-Benzolsulfamino-benzoesäure-anilid**, [N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure]-anilid  $C_{15}H_{13}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anthranilsäure-anilid (S. 320) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 428). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 144–144,5°.

**Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure**  $C_{20}H_{15}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Anthranoyl-anthranilsäure (S. 358) in wäbr. Natronlauge und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) bei 30° (SCHROETER, *EisLEB*, A. 367, 133). Man gibt zu N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 361) in Benzol Anthranilsäure-äthylester und verseift den dabei entstehenden Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure-äthylester (s. u.) mit Natronlauge (SCHR., B. 40, 1621; SCHR., *El.*). Durch Kochen von 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot O \\ N = C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \right\rangle$  (Syst. No. 4383) mit Natronlauge (SCHR.; SCHR., *El.*). — F: 223° (SCHR., *El.*).

**Äthylester**  $C_{22}H_{17}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Alkohol). F: 132° (SCHROETER, B. 40, 1621; SCHR., *EisLEB*, A. 367, 134). Löslich in Natronlauge (SCHR.; SCHR., *El.*). — Wird durch Kochen mit Natronlauge nur sehr langsam zu Benzolsulfonyl-anthranoyl-anthranilsäure (s. o.) verseift (SCHR.; SCHR., *El.*). Bei der Einw. von Thionylchlorid entsteht 6-Oxo-2-[2-benzolsulfamino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot O \\ N = C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5 \end{array} \right\rangle$  (Syst. No. 4383); beim Stehen der Lösung in konz. Schwefelsäure bildet sich 6-Oxo-2-[2-amino-phenyl]-4.5-benzo-1.3-oxazin (SCHR., *El.*).

**Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylantranilsäure**  $C_{21}H_{15}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man setzt 1 Mol.-Gew. N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-chlorid (S. 361) in Benzol mit 2 Mol.-Gew. N-Methyl-anthranilsäure-methylester (S. 324) oder -äthylester (S. 325) um und verseift den entstandenen Benzolsulfonyl-anthranoyl-methyl-anthranilsäure-methylester bzw. -äthylester mit kochender Natronlauge (SCHROETER, *EisLEB*, A. 367, 147). — F: 207°. — Liefert mit konz. Schwefelsäure Anthranoyl-methyl-anthranilsäure (S. 360), mit Thionylchlorid eine Additionsverbindung von Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylantranilsäure-chlorid mit Thionylchlorid (S. 363).

**Methylester**  $C_{22}H_{17}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Alkohol). F: 125° (SCHR., *El.*, A. 367, 147).

**Äthylester**  $C_{23}H_{19}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im Artikel Benzolsulfonyl-anthranoyl-methylantranilsäure. — F: 133° (SCHR., *El.*, A. 367, 147).

**Chlorid**  $C_{21}H_{15}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Entsteht in Form der Additionsverbindung mit Thionylchlorid beim Erhitzen von Benzolsulfonyl-

anthranoyl-methylantranilsäure (S. 362) mit Thionylchlorid auf dem Wasserbade (SCHR., *Ex.* A. 367, 148). — Verbindung mit Thionylchlorid  $C_8H_7O_2N_2ClS + SOCl_2$ . Pulver. Liefert bei Einw. von Pyridin die Verbindung  $C_8H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ N(SO_2 \cdot C_6H_5) \end{array} \right\rangle C_6H_4$  (Syst. No. 3595).

2 - [p-Toluolsulfonyl-methylamino]-benzoesäure-methylester, N-p-Toluolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäure-methylester  $C_{16}H_{17}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Schütteln von N-p-Toluolsulfonyl-anthranilsäure (S. 361) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (ULLMANN, BLEIER, *B.* 35, 4274). — Krystalle. F: 94°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin.

2 - [Benzolsulfonyl-methylamino]-benzamid, [N-Benzolsulfonyl-N-methyl-anthranilsäure]-amid  $C_{24}H_{19}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [N-Methyl-anthranilsäure]-amid (S. 325) und Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (FRANKE, *J. pr.* [2] 44, 427). — Blättchen (aus Benzol). F: 154°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr schwer in Benzol.

2-[Benzolsulfonyl-(2-nitro-benzoyl)-amino]-benzoesäure-äthylester, N-Benzolsulfonyl-N-[2-nitro-benzoyl]-anthranilsäure-äthylester  $C_{23}H_{18}O_7N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CO \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man kocht N-Benzolsulfonyl-anthranilsäure-äthylester (S. 361) in Toluol mit Natrium, gibt nach dem Verschwinden des Natriums 2-Nitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) hinzu und kocht weitere 3 Stunden (SCHROETER, EISLEB, *A.* 367, 142). — Krystalle (aus Alkohol). F: 137°.

N-Benzolsulfonyl-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Benzolsulfonyl-[phenyl-glycin-o-carbonsäure]  $C_{15}H_{13}O_6NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Blättchen (aus Methylalkohol). F: 190° (Zers.) (VORLÄNDER, *B.* 35, 1685).

Benzolsulfonyl-anthranoyl-benzolsulfonylanthranilsäure-äthylester  $C_{28}H_{24}O_7N_2S_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der Verbindung  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \\ N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \end{array} \right\rangle C_6H_4$  (Syst. No. 3595) durch Kochen mit alkoh. Natrium-äthylatlösung (SCHROETER, EISLEB, *A.* 367, 109). — Krystalle (aus Eisessig). F: 201—202°.

[2-Carbomethoxy-phenyl]-sulfamidsäure  $C_8H_9O_5NS = HO_2S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Entsteht als Natriumverbindung aus 2-Nitrobenzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 372) und Natriumdisulfit (WEIL, *D. R. P.* 147552; *C.* 1904 I, 128). — Natriumverbindung. Nadeln (aus Alkohol). F: 168°.

[2-Carbäthoxy-phenyl]-sulfamidsäure  $C_9H_{11}O_5NS = HO_2S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht als Natriumverbindung aus 2-Nitrobenzoesäure-äthylester durch Natriumdisulfit (WEIL, *D. R. P.* 147552; *C.* 1904 I, 128). — Natriumverbindung. Krystallpulver (aus Alkohol). Sintert von 90° an und schmilzt bei 110° plötzlich zusammen.

2-Methylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure  $C_8H_9O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) in salzsaurer Lösung und Natriumnitrit (FORTMANN, *J. pr.* [2] 47, 400; 55, 126; VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* 34, 1644). Aus Methyl-o-tolyl-nitrosamin (Bd. XII, S. 831) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (V., v. SCH., SCHR.). — Prismen (aus Benzol). F: 128° (F.), 126° (Zers.) (V., v. SCH., SCHR.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich löslich in Chloroform und Eisessig, schwer in Ligroin (F.). Lagert sich beim Stehen mit chlorwasserstoffhaltigem Alkohol (G. SCHULTZ, FLACHSLÄNDER, *C.* 1902 II, 448; Houben, Brassert, *B.* 40, 4740) oder chlorwasserstoffhaltigem Eisessig (H., Br.), sowie in rauchender wäBriger Salzsäure (H., *B.* 42, 3192) in das Hydrochlorid der 5-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure (Bd. X, S. 802) um.

Methylester  $C_9H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus N-Methyl-anthranilsäure-methylester (S. 324), gelöst in Salzsäure, und Kaliumnitrit in Wasser unter Eiskühlung (O. SCHMIDT, *Ph. Ch.* 58, 519). — Hellgelbes Öl.  $Kp_{12}$ : 176—177°.  $D_4^{20}$ : 1,2107;  $n_D^{20}$ : 1,54710;  $n_D^{25}$ : 1,55219;  $n_D^{30}$ : 1,57008.

Äthylester  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Hinzufügen von wäBr. Kaliumnitritlösung zu einer salzsäuren Lösung von N-Methyl-anthranilsäure-äthylester (S. 325) (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 448). — Öl. — Gibt beim Erhitzen mit wäBr. Ammoniak auf 140—150° N-Methyl-anthranilsäure und [N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure]-amid (s. u.).

Amid  $C_9H_9O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [N-Methyl-anthranilsäure]-amid (S. 325) mit Salzsäure und Natriumnitrit (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 441). Neben N-Methyl-



anthranilsäure (S. 323) beim Erhitzen von N-Nitroso-N-methyl-anthranilsäure-äthylester (S. 363) mit wäbr. Ammoniak auf 140—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 449). — Nadeln (aus Alkohol). F: 149° (F.; Z.). — Übergießt man die Verbindung mit absol. Alkohol und leitet Chlorwasserstoff ein, so erfolgt Spaltung in [N-Methyl-anthranilsäure]-amid und salpetrige Säure (F.).

2-Äthylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-äthyl-anthranilsäure  $C_9H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Äthyl-anthranilsäure (S. 326) in Salzsäure mit Natriumnitritlösung (VORLÄNDER, VON SCHILLING, SCHRÖDTER, *B.* 34, 1645). — Nadeln. F: 90—91°.

Amid  $C_9H_{11}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [N-Äthyl-anthranilsäure]-amid (S. 327) mit Salzsäure und Natriumnitrit (FINGER, *J. pr.* [2] 37, 442). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt gegen 110°.

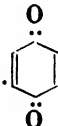
2-Phenylnitrosamino-benzoesäure, N-Nitroso-N-phenyl-anthranilsäure, N-Nitroso-diphenylamin-carbonsäure-(2)  $C_{13}H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 1-Phenyl-3-oxo-indiazin-dihydrid-(1.2)  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CO \\ \diagdown N(C_6H_5) \end{matrix} NH$  (Syst. No. 3567) mit Kaliumpermanganat (KÖNIG, REISSERT, *B.* 32, 790). — Gelbe, 1 Mol. Krystallbenzol enthaltende Krystalle (aus Benzol). F: 120—125° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Aceton, schwer in Wasser und Ligroin. —  $AgC_{13}H_9O_3N_2$ . Hellgelber Niederschlag.

N.N'-Dinitroso-N.N'-malonyl-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Dinitroso-N.N'-malonyl-di-anthranilsäure  $C_{17}H_{12}O_8N_4 = CH_2[CO \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . B. Aus N.N'-Malonyl-di-anthranilsäure (S. 344) Kaliumnitrit und verd. Salzsäure (v. POLLACK, *M.* 26, 333). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich oberhalb 350°. Löslich in Alkohol und Äther, in Alkalien und Schwefelsäure.

N-Nitroso-N-[2-carboxy-phenyl]-glycin, N-Nitroso-[phenylglycin-o-carbonsäure]  $C_9H_8O_4N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von N-Nitroso-N-o-tolyl-glycin (Bd. XII, S. 831) mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (VORLÄNDER, v. SCHILLING, *B.* 34, 1646; D. R. P. 121287; C. 1901 II, 73). Durch Nitrosierung von Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) (V., v. SCH.). — Krystallinischer Niederschlag. F: 120° (Zers.). — Beim Behandeln mit Zinkstaub und Natronlauge oder mit alkoh. Salzsäure oder beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die alkal. Lösung entsteht Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348).

2-[Nitroso-cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Nitroso-N-cyanmethyl-anthranilsäure, N-Nitroso-[phenylglycinnitril-o-carbonsäure]  $C_9H_8O_4N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man löst N-Cyanmethyl-anthranilsäure (S. 349) in Soda, versetzt mit Natriumnitrit und dann mit Salzsäure (KÖHNER, *J. pr.* [2] 63, 402). — Gelblichweiße Krystalle (aus Äther). F: 113—114°. In Alkohol und Äther leicht löslich. Löst sich in Wasser unter Zersetzung. Schmelzendes Kali liefert wenig Indigo (Syst. No. 3599).

N.N'-Dinitroso-N.N'-[chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-benzoesäure], N.N'-Dinitroso-N.N'-[chinonylen-(2.5)]-di-anthranilsäure  $C_{20}H_{12}O_8N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Suspension von N.N'-[Chinonylen-(2.5)]-di-anthranilsäure (S. 357) in Eisessig und Salpetersäure bei 30—40° (VILLE, *Astres*, *C. r.* 120, 879; *Bl.* [3] 13, 749). — Dunkelroter Niederschlag. Enthält 1 Mol. Wasser, das bei 105° entweicht. Schäumt gegen 180°. Fast unlöslich in Wasser und Benzol, ziemlich löslich in Alkohol, Äther und Chloroform.



Phosphorsäure-methylester-bis-[2-carbomethoxy-anilid], „Dianthranilsäure-methylester-N-phosphinsäuremethylester“  $C_{17}H_{14}O_8N_2P = CH_3 \cdot O \cdot OP(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Kochen von Anthranilsäurechlorid-N.N-diphosphinsäure-tetrakis-[2-chlorformyl-anilid] (S. 365) mit Methylalkohol, neben salzsaurem Anthranilsäure-methylester (S. 317) (UHLFELDER, *B.* 36, 1828). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 174°.

[Anthranilsäure-N-phosphinsäure]-triphenylester  $C_{23}H_{16}O_8NP = (C_6H_5 \cdot O) \cdot OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erwärmen von Phosphorsäure-dichlorid-[2-chlorformyl-anilid] (s. u.) mit Phenol auf dem Wasserbade (UHLFELDER, *B.* 36, 1827). — Rautenförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 94°.

Phosphorsäure-dichlorid-[2-chlorformyl-anilid], „Anthranilsäurechlorid-N-oxychlorphosphin“  $C_7H_5O_2NCl_2P = Cl_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Neben Anthranilsäurechlorid-N.N-diphosphinsäure-tetrakis-[2-chlorformyl-anilid] (S. 365) durch Einw. von Phosphorpentachlorid auf Anthranilsäure in Petroläther (UHLFELDER, *B.* 36, 1826). — Prismen (aus Ligroin).

F: 62°. Ziemlich schwer löslich in Petroläther, sonst leicht löslich. — Wird von kaltem Wasser unter Bildung von Anthranilsäure nur langsam angegriffen. Ammoniak erzeugt Anthranilsäureamid. Spaltet mit Alkoholen unter Bildung von salzsaurem Anthranilsäureester den phosphorhaltigen Komplex ab, während mit Phenol der [Anthranilsäure-N-phosphinsäure]-triphenylester (S. 364) entsteht. Eisessig zersetzt unter Bildung von N-Acetyl-anthranilsäure.

**Anthranilsäurechlorid-N,N-diphosphinsäure-tetrakis-[2-chlorformyl-anilid]**  $C_{22}H_{14}O_7N_4Cl_4P_2 = [(ClOC \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2OP]_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Aus Anthranilsäure und Phosphorpentachlorid in Petroläther, neben Phosphorsäure-dichlorid-[2-chlorformyl-anilid] (UHLFELDER, B. 86, 1827). — Gelbe Nadelchen (aus Ligroin). F: 148—153°. — Zersetzt sich beim Kochen mit Methylalkohol in salzsauren Anthranilsäure-methylester und Phosphorsäure-methylester-bis-[2-carbomethoxy-anilid] (S. 364).

#### Substitutionsprodukte der Anthranilsäure.

**4-Chlor-2-amino-benzoesäure, 4-Chlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung der N-Acetyl-4-chlor-anthranilsäure mit konz. Salzsäure und Zersetzung des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumacetat (COHN, M. 22, 485). — Hellbraune Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 235—236° (C., M. 22, 485). — Azofarbstoffe aus der diazotierten Säure: C., C. 1901 II, 925. — Kupfersalz. Zeisiggrüner Niederschlag (C., M. 22, 485).

**4-Chlor-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-4-chlor-anthranilsäure**  $C_9H_7O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 4-Chlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 835) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (COHN, M. 22, 485). — Krystalle (aus Wasser). F: 214°.

**5-Chlor-2-amino-benzoesäure, 5-Chlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Chlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 836) durch Oxydation und Verseifung des Reaktionsproduktes (Höchstler Farbw., D. R. P. 152484; C. 1904 II, 168). Durch Verseifen des N-Acetyl-anthranilsäure-methylesters mit siedender konzentrierter Salzsäure (FREUNDLER, C. r. 143, 910; Bl. [4] 1, 224). Beim Erhitzen von Chlorisatosäure-anhydrid  $C_6H_4Cl \begin{smallmatrix} CO-O \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix}$  (F: 265—268° [Zers.]) (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (DORSCH, J. pr. [2] 33, 50). Man behandelt 3-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 337) mit rauchender Salpetersäure und reduziert das Nitrierungsprodukt (vgl. HÜBNER, ULRICH, A. 222, 95) mit Schwefelammon (CUNZE, HÜBNER, A. 135, 111) oder mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, WEISS, B. 6, 175). — Nadeln (aus Alkohol). F: 204° (D.), 206° (Hö. Fa.), 211—212° (Fr.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, leicht in Äther und Benzol, weniger leicht in Chloroform, sehr schwer löslich in Wasser (D.). Die Lösungen zeigen violette Fluorescenz (D.). — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 4-Chlor-anilin (Fr.). Gibt bei Behandlung mit salpetriger Säure in warmem Wasser 5-Chlor-salicylsäure (Bd. X, S. 102) (HÜ., W.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Hö. Fa.

**Methylester**  $C_9H_7O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Esterifizierung von 5-Chlor-anthranilsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff (FREUNDLER, C. r. 143, 910; Bl. [4] 1, 225). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°. Kp<sub>22</sub>: 168—170°.

**Amid**  $C_7H_5ONCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Auflösen von Chlorisatosäure-anhydrid  $C_6H_4Cl \begin{smallmatrix} CO-O \\ | \\ NH-CO \end{smallmatrix}$  [F: 265—268° (Zers.)] (Syst. No. 4298) in heißem Ammoniak (DORSCH, J. pr. [2] 33, 50). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol.

**5-Chlor-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-5-chlor-anthranilsäure**  $C_9H_9O_2NCl = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf eine Lösung von 5-Amino-2-methylamino-benzoesäure und Kupferchlorür in Salzsäure (KELLER, Ar. 246, 37). — Gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 173°. Löslich in warmem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther mit schwach bläulicher Fluorescenz.

**5-Chlor-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-5-chlor-anthranilsäure, 4-Chlor-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_2NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ULLMANN, WAGNER, A. 371, 388. — B. Aus 2,5-Dichlor-benzoesäure und Anilin in Amylalkohol in Gegenwart von Kupfer (U., W., A. 355, 365). — Gelbe Nadeln (aus Benzol oder

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

verd. Alkohol). F: 207°; schwer löslich in kaltem Alkohol, Benzol, Eisessig (U., W., A. 355, 365). — Löst sich durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Einw. von Aluminiumchlorid auf das Reaktionsprodukt in 2-Chlor-acridon (Syst. No. 3187) überführen (U., W., A. 355, 365).

**4-Chlor-2',4'-dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_8O_6N_3Cl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 5-Chlor-anthranilsäure mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol  $O_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$  (Bd. V, S. 263), Alkohol und überschüssigem Ammoniak (JOURDAN, B. 18, 1450). — Rotgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 280–282°. Schwer löslich. — Bei der Einw. von salzsäurem Zinnchlorür erfolgt Bildung von 7-Chlor-2,4-diamino-acridon (Syst. No. 3427). —  $Ca(C_{13}H_7O_6N_3Cl)_2$ . Niederschlag.

**5-Chlor-2-acetamino-benzoesäure-methylester, N-Acetyl-5-chlor-anthranilsäure-methylester**  $C_{10}H_9O_5NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einw. von Natriumhypochlorit auf eine heiße essigsäure Lösung von N-Acetyl-anthranilsäure-methylester (FREUNDLER, C. r. 143, 910; Bl. [4] 1, 224). — Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser.

**4-Chlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)**  $C_9H_8O_4NCl$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von 71 Tln. Chlor in die Suspension von 195 Tln. Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) in 600 Tln. Eisessig unter Kühlung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148615; C. 1904 I, 1045). Aus 4-Chlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) durch Kochen mit Alkali (B. A. S. F.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 210–215°.

**5-Chlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-5-chlor-anthranilsäure, 4-Chlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)**  $C_9H_7O_4N_2Cl = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von 71 Tln. Chlor in eine Suspension von 176 Tln. Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (S. 349) in 600 Tln. Eisessig unter Kühlung (B. A. S. F., D. R. P. 148615; C. 1904 I, 1045). — F: 199–200°.

**6-Chlor-2-amino-benzoesäure, 6-Chlor-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_4NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von N-Acetyl-6-chlor-anthranilsäure mit konz. Salzsäure und Zersetzung des entstandenen Hydrochlorids mit Natriumdicarbonat (COHN, M. 22, 488). — Nadeln (aus Benzol). F: 146–147°; sehr leicht löslich in den üblichen Lösungsmitteln (C., M. 22, 488). — Das Silbersalz liefert bei der trocknen Destillation 3-Chlor-anilin (C., M. 22, 488). Azofarbstoffe aus der diazierten Säure: C., C. 1901 II, 925. — Hydrochlorid. Weiße Nadeln (aus Salzsäure). Schmilzt bei 195° unter Abspaltung von Chlorwasserstoff (C., M. 22, 486).

**6-Chlor-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-6-chlor-anthranilsäure**  $C_8H_8O_4NCl = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von N-Methyl-N-formyl-6-chlor-anthranilsäure (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (LA COSTE, BODEWIG, B. 18, 431; vgl. LA COSTE, B. 18, 2941). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°; sehr schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (LA C., B.).

**6-Chlor-2-[formylmethylamino]-benzoesäure, N-Methyl-N-formyl-6-chlor-anthranilsäure**  $C_9H_9O_5NCl = OHC \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt das Gemisch von 5- und 7-Chlor-chinolin, welches man aus 3-Chlor-anilin mit Glycerin, Nitrobenzol und Schwefelsäure erhält, mit Methyljodid, führt das aus Wasser oder Alkohol umkrystallisierte, im wesentlichen aus 5-Chlor-chinolin-jodmethylat (vgl. LA COSTE, BODEWIG, B. 17, 927) bestehende Produkte in das Chlormethylat über und oxydiert dieses in kalter wässriger Lösung mit Kaliumpermanganat; als Nebenprodukt entsteht 1-Methyl-4-chlor-isatin (Syst. No. 3206) (LA C., B., B. 18, 429; vgl. LA C., B. 18, 2941). — Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). Erweicht bei 195° und schmilzt bei 201–202° unter Zersetzung; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther oder Chloroform, sehr schwer in Wasser (LA C., B., B. 18, 430). — Zerfällt beim Kochen mit wenig stark verdünnter Salzsäure in Ameisensäure und N-Methyl-6-chlor-anthranilsäure; beim Erwärmen mit konz. Salzsäure erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und N-Methyl-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 603) (LA C., B., B. 18, 430).

**6-Chlor-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-6-chlor-anthranilsäure**  $C_9H_8O_5NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 6-Chlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 836) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (COHN, M. 22, 487). — Nadeln (aus Wasser). F: 215°.

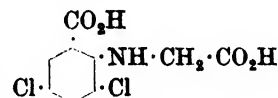
<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**3.4-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.4-Dichlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von [3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin  $C_6H_3Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} CO \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{smallmatrix} \cdot N \cdot OH$  (Syst. No. 3220) mit Sodalösung, neben 5.6-Dichlor-anthranilsäure (VILLIGER, B. 42, 3543). — Nadeln (aus heißem Eisessig). F: 237—238°. Läßt sich in kleinen Mengen unzersetzt destillieren. Sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, kaltem Eisessig, ziemlich leicht in Äther, leicht in Alkohol. — Geht beim Erhitzen in Kohlendioxyd-Atmosphäre auf 240° langsam in 2.3-Dichlor-anilin über. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Kupfersalz. Hellgrünes Krystallpulver. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich. — Calciumsalz. Blättchen. Schwer löslich. — Bariumsalz. Blättchen. Schwer löslich.

**3.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.5-Dichlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.5-Dichlor-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 837) durch Oxydation und Verseifung des Reaktionsproduktes (Höchstes Farbw., D. R. P. 152484; C. 1904 II, 168). Bei längerem Kochen von Dichlorisatösäureanhydrid  $C_6H_3Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} CO-O \\ \diagup \diagdown \\ NH-CO \end{smallmatrix}$  (F: 254° bis 256° [Zers.]) (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (DORSCH, J. pr. [2] 33, 52). — Nadeln. F: 222—224° (Zers.) (D.), 223—225° (FRANKE, J. pr. [2] 44, 432), 225° (H. F.), 231—232° (VILLIGER, B. 42, 3534). Sehr leicht löslich in allen Lösungsmitteln, außer in Wasser (D.). — Gibt beim anhaltendem Erhitzen 2.4-Dichlor-anilin (V.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

**Amid**  $C_7H_5ONCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei längerem Erhitzen von Dichlorisatösäureanhydrid  $C_6H_3Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} CO-O \\ \diagup \diagdown \\ NH-CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit Ammoniak auf 100° (DORSCH, J. pr. [2] 33, 52). Aus Anthranilsäure-amid und Sulfurylchlorid (FRANKE, J. pr. [2] 44, 432). — Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Schmilzt unter Zersetzung bei 284° (D.), bei 175—176° (Fr.). Sehr schwer löslich (D.).

**4.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)**  $C_8H_6O_4NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 220839; C. 1910 I, 1564). — B. Beim Einleiten von 142 Tln. Chlor in die Suspension von 195 Tln. Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) in 600 Tln. Eisessig unter Kühlen (B. A. S. F., D. R. P. 148615; C. 1904 I, 1045). Aus 4.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) (s. u.) durch Kochen mit Alkalien (B. A. S. F., D. R. P. 148615). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 237—238°.



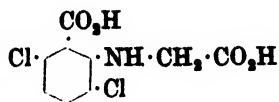
**3.5-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.5-dichlor-anthranilsäure, 4.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)**  $C_8H_6O_4NCl_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 220839; C. 1910 I, 1564). — B. Beim Einleiten von 142 Tln. Chlor in eine Suspension von 176 Tln. Phenylglycinnitril-o-carbonsäure in 600 Tln. Eisessig unter Kühlen (B. A. S. F., D. R. P. 148615; C. 1904 I, 1045). — F: 157—158° (B. A. S. F., D. R. P. 220839; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung).

**3.6-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 3.6-Dichlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3.6-Dichlor-2-azido-benzaldehyd (Bd. VII, S. 266) mit Ätzalkalien (BAMBERGER, DEMUTH, B. 34, 1326). In eine erkaltete Lösung von 1 Tl. [3.6-Dichlor-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) in 2 Tln. Ätznatron und 7—8 Tln. Wasser wird die berechnete Menge Natriumhypobromit (GRAEBE, GOUREVITZ, B. 33, 2025) bzw. Natriumhypochlorit (VILLIGER, B. 42, 3539) eingetragen und dann 15—20 Minuten auf 75—85° erwärmt. Beim Erwärmen von 4.7-Dichlor-anthranil  $C_6H_3Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} CH \\ \diagup \diagdown \\ N \end{smallmatrix} \cdot O$  (Syst. No.

4195) mit verd. Natronlauge (FRIEDLÄNDER, SCHREIBER, B. 28, 1385). — Nadelchen (aus Wasser oder Essigsäure). F: 154,5—155° (korr.) (B., D.), 152° (F., Sch.), 151—153° (V.). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen in Nadeln (Gr., Gov.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, heißem Wasser (B., D.). — Zerfällt bei 230—240° in 2.5-Dichlor-anilin und Kohlendioxyd (Gr., Gov.). Beim Kochen mit Natriumnitrit in absol. Alkohol entsteht 2.5-Dichlor-benzoesäure (Gr., Gov.). Liefert mit Formaldehyd das [3.6-Dichlor-anthranilsäure]-formalid  $C_8H_6Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} NH \cdot CH_2 \\ \diagup \diagdown \\ CO \cdot O \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4278) (V.). — Kupfersalz. Grüne amorphe Fällung (V.). — Silbersalz. Schwer lösliche Nadeln (V.).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

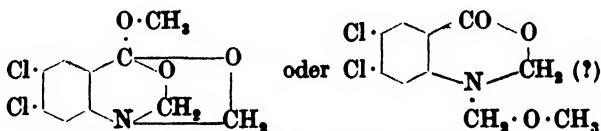
**3.6-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)**  $C_8H_6O_2NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 3.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) mit verd. Natronlauge (VILLIGER, B. 42, 3541). — Nadeln (aus Wasser). F: 155—160° (Zers.). Schwer löslich.



**3.6-Dichlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-3.6-dichlor-anthranilsäure, 3.6-Dichlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)**  $C_8H_4O_2N_2Cl_2$  =  $NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [3.6-Dichlor-anthranilsäure]-formalid  $C_8H_4Cl_2$  (Syst. No. 4278) und Kaliumcyanidlösung (V., B. 42, 3541). — Nadeln (aus Benzol). F: 120° bis 123°.

**4.5-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dichlor-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_4O_2NCl_2$  =  $H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Man erwärmt Dichlorphthalamidsäure, die man aus [4.5-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und 18—20%igem Ammoniak erhält, in natronalkal. Lösung mit Natriumhypochloritlösung auf 70—80° (V., B. 42, 3547). Beim Erwärmen von [4.5-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin (Syst. No. 3220) mit Sodalösung (V.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 213—214°. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther und Eisessig. In kleinen Mengen unzersetzt destillierbar. Geht bei längerem Kochen in Kohlendioxyd-Atmosphäre in 3.4-Dichlor-anilin über.

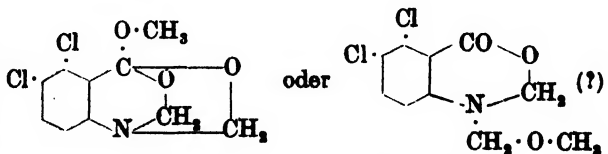
[4.5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther  $C_{10}H_6O_4NCl_2$ , s. nebenstehende Formeln. B. Beim Kochen von 20,6 g 4.5-Dichlor-anthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol mit 40 ccm 30%iger Formaldehydlösung (V., B. 42, 3548). — Nadeln. F: 118—121°. Schwer löslich in kaltem Methylalkohol, Äther, löslich in Benzol, leicht in Chloroform.



[4.5-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther  $C_{11}H_{10}O_4NCl_2$ . B. Beim Kochen des entsprechenden Methyläthers (s. o.) mit Äthylalkohol (V., B. 42, 3549). — Nadeln. F: 95—97°.

**5.6-Dichlor-2-amino-benzoesäure, 5.6-Dichlor-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_4O_2NCl_2$  =  $H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben 3.4-Dichlor-anthranilsäure beim Kochen von [3.4-Dichlor-phthalyl]-hydroxylamin  $C_8H_4Cl_2$  (Syst. No. 3220) mit Sodalösung (V., B. 42, 3543). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 176—177° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Methylalkohol und Eisessig. — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt quantitativ in 3.4-Dichlor-anilin über. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich. — Kaliumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Kupfersalz. Hellgrünes Krystallpulver. — Silbersalz. Nadeln. Schwer löslich. — Zinksalz. Nadeln. Schwer löslich.

[5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-methyläther  $C_{10}H_6O_4NCl_2$ , s. nebenstehende Formeln. B. Beim Hinzufügen von 20 ccm 30%iger Formaldehydlösung zu einer siedenden Lösung von 20,6 g roher 5.6-Dichlor-anthranilsäure in 70 ccm Methylalkohol (VILLIGER, B. 42, 3545; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; C. 1910 I, 310). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 152,5° (V.). Schwer löslich in siedendem Methylalkohol (V.). Unlöslich in kalter Alkalicarbonatlösung (V.).




[5.6-Dichlor-anthranilsäure]-diformalid-äthyläther  $C_{11}H_{10}O_4NCl_2$ . B. Aus 5.6-Dichlor-anthranilsäure und Formaldehydlösung in Alkohol (VILLIGER, B. 42, 3545; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; C. 1910 I, 310). Entsteht ferner beim Kochen des entsprechenden Methyläthers (s. o.) mit Äthylalkohol (V.). — Nadeln. F: 123—124°; unlöslich in kalter Alkalicarbonatlösung (V.). — Wird beim Kochen mit Sodalösung in die Komponenten gespalten (V.). Gibt mit kalter Kaliumcyanidlösung die Verbindung

$C_8H_4Cl_2$  (Syst. No. 4278) (V.; B. A. S. F.).

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**3.4-Dichlor-phenylglycin-carbonsäure-(2)**  $C_6H_3O_4NCl_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen der Verbindung

$C_6H_3Cl_2 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  (Syst. No. 4278) mit Natronlauge (Vgl.   $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  LIGER, B. 42, 3546; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; C. 1910 I, 310). — Nadeln (aus Methylalkohol). Zersetzt sich bei ca. 200°.

**5.6-Dichlor-anthranilsäure-N.N-diessigsäure**, [3.4-Dichlor-2-carboxy-phenyl]-iminodiessigsäure  $C_{11}H_5O_6NCl_2 = (\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Verseifen des 5.6-Dichlor-anthranilsäure-N.N-bis-essigsäurenitrils (s. u.) mit verd. Natronlauge (VILLIGER, B. 42, 3546; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; C. 1910 I, 310). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 190°. Schwer löslich.

**5.6-Dichlor-2-[bis-(cyanmethyl)-amino]-benzoesäure**, 5.6-Dichlor-anthranilsäure-N.N-bis-essigsäurenitril, N.N-Bis-cyanmethyl-5.6-dichlor-anthranilsäure  $C_{11}H_5O_5N_2Cl_2 = (\text{NC} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus der Verbindung

$C_6H_3Cl_2 \begin{array}{l} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{CN}) \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  (Syst. No. 4278) mit Kaliumcyanid-Lösung (VILLIGER, B. 42, 3546; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 216749; C. 1910 I, 310). — Krystalle.

**3.4.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure**, **3.4.6-Trichlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_3O_4NCl_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Vgl. hierzu S. 418.

**3.5.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure**, **3.5.6-Trichlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_3O_4NCl_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{HCl}_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Einw. von Natriumhypochloritlösung auf [3.4.6-Trichlor-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (GRAEBE, ROSTOWZEW, B. 34, 2110). — Krystalle. F: 180° (Zers.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in den organischen Lösungsmitteln. — Beim Erhitzen erfolgt Spaltung in Kohlendioxyd und 2.4.5-Trichlor-anilin.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-amino-benzoesäure**, **3.4.5.6-Tetrachlor-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_2O_4NCl_4 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Eintragen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 405) in ein zum Sieden erhitztes Gemisch aus Zinn und rauchender Salzsäure (TUST, B. 20, 2441). Man löst die Tetrachlor-phthalamidsäure, die man aus Tetrachlor-phthalsäureanhydrid und 20%igem Ammoniak erhält, in der eben hinreichenden Menge Natronlauge, fügt bei 0—5° eine alkal. Natriumhypochloritlösung hinzu und erwärmt auf 70—80° (VILLIGER, BLANGEY, B. 42, 3550). — Nadeln (aus Methylalkohol). Krystallisiert aus warmem Eisessig mit Krystallessigsäure(?). F: 182—183° (Zers.); fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in kaltem Eisessig und Benzol, leicht in Alkohol, Methylalkohol, Äther (V., B.). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in 2.3.4.5-Tetrachlor-anilin über (V., B.).

Gibt mit 1 Mol. Formaldehyd das Tetrachloranthranilsäure-formalid  $C_6Cl_4 \begin{array}{l} \text{CO} \cdot \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \end{array}$  (Syst. No. 4278) (V., B.). — Ammoniumsalz. Blättchen (V., B.). — Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich (V., B.). — Kaliumsalz. Sechsseitige Tafeln. Leicht löslich (V., B.). — Calciumsalz Blättchen (V., B.). — Bariumsalz. Nadeln (V., B.).

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure**, **N-Cyanmethyl-3.4.5.6-tetrachlor-anthranilsäure**, **3.4.5.6-Tetrachlor-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)**  $C_8H_3O_5N_2Cl_4 = \text{NC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{Cl}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Tetrachloranthranilsäure-formalid (Syst. No. 4278) mit Kaliumcyanid-Lösung (V., B., B. 42, 3552). — Nadeln. F: 178°.

**5-Brom-2-amino-benzoesäure**, **3-Brom-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NBr = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von 3-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 405) mit Zink und Schwefelsäure (HÜBNER, OHLY, PHILIPP, A. 143, 244) oder besser (kurze Zeit) mit Zinn und Salzsäure (H., PETERMANN, A. 149, 134; H., A. 222, 104). — Nadeln. F: 171—172° (H., PE.). —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr})_2$ . Blaßblauer Niederschlag. Unlöslich in Wasser (H., PE.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich (H., O., PH.).

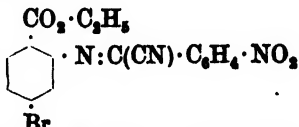
**4-Brom-2-amino-benzoesäure**, **4-Brom-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NBr = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 4-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406), gelöst in Eisessig, und Zinnchlorür bei Siedehitze (CLAUS, SCHEULEN, J. pr. [2] 43, 206). — Nadeln

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.



(aus Wasser). F: 222°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol, Äther und Chloroform. —  $AgC_7H_5O_2NBr$ . Flockiger Niederschlag. —  $Ca(C_7H_5O_2NBr)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln oder Blättchen. —  $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + H_2O$ . Nadeln.

4-Brom-2-[4-nitro- $\alpha$ -cyan-benzal-amino]-benzoesäure- $\alpha$ -äthylester, N-[4-Nitro- $\alpha$ -cyan-benzal]-4-brom-anthranilsäure- $\alpha$ -äthylester, 5-Brom-2-carbäthoxy-anil des 4-Nitro-benzoylcyanids  $C_{17}H_{13}O_4N_3Br$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Brom-2-nitroso-benzoesäure- $\alpha$ -äthylester (Bd. IX, S. 370) und 4-Nitro-benzoylcyanid (Bd. IX, S. 456) (SACHS, SICHEL, B. 37, 1872). — Hellgelbe Krystalle. F: 144°.



5-Brom-2-amino-benzoesäure, 5-Brom-anthranilsäure<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Brom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 133; vgl. HÜBNER, OHLY, PHILIPP, A. 148, 241). Bei der Einw. von Brom auf Anthranilsäure in Eisessig (WHEELER, Am. Soc. 31, 566). Bei der Einw. von Brom auf  $[\beta, \beta, \beta$ -Trichlor-äthyliden]-anthranilsäure (S. 333) oder auf N,N'- $[\beta, \beta, \beta$ -Trichlor-äthyliden]-di-anthranilsäure (S. 333) in Eisessig-Lösung (WH.). Man oxydiert 5-Brom-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 839) in siedendem Wasser mit Kaliumpermanganat und verseift die entstandene N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure durch Kochen mit konz. Salzsäure (ALT, B. 22, 1645; BOGERT, HAND, Am. Soc. 27, 1482). Beim Kochen von Bromisatosäureanhydrid

$C_6H_3Br \cdot \begin{matrix} CO \cdot O \\ NH \cdot CO \end{matrix}$  (F: 270—275° [Zers.]) (Syst. No. 4298) mit konzentrierter wäßriger Salzsäure

(DORSCH, J. pr. [2] 33, 35). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211,5—212° (ALT), 218—219° (korr.) (WH.), 219—220° (korr.) (BO., HA., Am. Soc. 27, 1482). Unzersetzt flüchtig (H., PE.). Kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton (DO.). — Das Ammoniumsalz liefert beim Erhitzen mit Formamid 6-Brom-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (BO., HA., Am. Soc. 28, 98). Analog entsteht mit Acetamid 6-Brom-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (BO., HA., Am. Soc. 28, 99). — Kupfersalz. Apfelgrüner Niederschlag (ALT). — Bariumsalz. Sechseckige Prismen. Sehr wenig löslich in Wasser (BO., HA., Am. Soc. 27, 1483). —  $Ba(C_7H_3O_2NBr)_2 + 4H_2O$  (H., O., PH.; ALT). Nadeln. Sehr löslich (H., O., PH.). Verliert bei 100°  $3H_2O$  (ALT). — Hydrochlorid. Wird durch Wasser sehr leicht zersetzt (BO., HA., Am. Soc. 27, 1483). —  $C_7H_5O_2NBr + HBr$ . Nadeln (aus Eisessig). F: 238—240° (Zers.); löslich in heißem Eisessig, leichter löslich in absol. Alkohol; in der Kälte in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich; wird durch Wasser hydrolytisch gespalten (WH.).

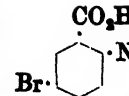
Amid  $C_7H_4ON_2Br = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Verdampfen von Bromisatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit wäßr. Ammoniak (DORSCH, J. pr. [2] 33, 35). — Nadeln (aus Alkohol durch Äther). F: 177°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Wasser und Benzol, unlöslich in Äther.

N,N'- $[\beta, \beta, \beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[5-brom-2-amino-benzoesäure], N,N'- $[\beta, \beta, \beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[5-brom-anthranilsäure]  $C_{16}H_{11}O_4N_4Cl_3Br_2 = OCl_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Chloral und 5-Brom-anthranilsäure in siedendem Toluol (WHEELER, JORDAN, Am. Soc. 31, 940). — Nadeln (aus Benzol). F: 174—175°. Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Äther. — Wird durch Wasser leicht in Chloral und 5-Brom-anthranilsäure gespalten.

5-Brom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure  $C_9H_7O_4NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 5-Brom-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 839) mit Permanganat in siedendem Wasser (ALT, B. 22, 1645; BOGERT, HAND, Am. Soc. 27, 1480). Aus N-Acetyl-anthranilsäure mit Bromwasser (JACKSON, B. 14, 886) oder mit Brom-Bromkaliumlösung (B., H.). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol), Prismen (aus Eisessig). F: 223—224° (korr.) (B., H.). Unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Äther (A.). — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in Wasser (B., H.).

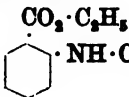
5-Brom-2-acetamino-benzonitril, N-Acetyl-5-brom-anthranilsäure-nitril  $C_9H_6ON_2Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CN$ . B. Man leitet einen mit Bromdampf beladenen Luftstrom durch eine Suspension von N-Acetyl-anthranilsäure-nitril in Wasser (BOGERT, HAND, Am. Soc. 27, 1484). — Sechseckige Prismen (aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 158° (korr.); sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aceton, Chloroform (B., H., Am. Soc. 27, 1484). — Geht bei Einw. von Natriumperoxyd-Lösung oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in 6-Brom-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über (B., H., Am. Soc. 28, 100).

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)**<sup>1)</sup>  $C_8H_7O_4NBr$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Hinzufügen von 160 Tln. Brom zu einer Suspension von 195 Tln. Phenylglycino-carbonsäure in 600 Tln. Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148615; *C.* 1904 I, 1045). Beim Kochen von 4-Brom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2) mit Alkalilauge (B. A. S. F.). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 228°. 

**5-Brom-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure, N-Cyanmethyl-5-brom-anthranilsäure, 4-Brom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)**  $C_8H_6O_4N_2Br = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CO_2H$ <sup>1)</sup>. *B.* Bei der Einw. von Brom auf die Suspension von Phenylglycinnitril-o-carbonsäure in Eisessig (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148615; *C.* 1904 I, 1045) oder in Chloroform (KOHNER, *J. pr.* [2] 63, 403). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 210—212° (Zers.) (K.). 209—210° (B. A. S. F.). Unlöslich in Wasser (K.).

**5-Brom-2-[cyanmethyl-amino]-benzoesäure-methylester, N-Cyanmethyl-5-brom-anthranilsäure-methylester, 4-Brom-phenylglycinnitril-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{10}H_9O_4N_2Br = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei langsamem Versetzen einer Lösung von Phenylglycinnitril-o-carbonsäuremethylester in Chloroform mit Brom (KOHNER, *J. pr.* [2] 63, 404). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 141—142°.

**4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)-diäthylester**  $C_{12}H_{15}O_4NBr$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus [Phenylglycin-o-carbonsäure]-diäthylester (S. 351) durch Bromieren in Eisessig (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 134986; *C.* 1902 II, 1086). — *F.*: 97°. 

**[N-Nitroso-4-brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)-diäthylester**  $C_{12}H_{15}O_4N_2Br = C_6H_4 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot N(NO) \cdot C_6H_4 \cdot Br \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [4-Brom-phenylglycin-carbonsäure-(2)]-diäthylester (s. o.) in Benzol mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure (Chem. Fabr. v. HEYDEN, D. R. P. 134986; *C.* 1902 II, 1086). — Schweres dunkelrotes Öl. — Läßt sich durch Kochen mit Kalilauge und Behandlung des Reaktionsproduktes in wäßr. Lösung mit Luft in 5,5'-Dibrom-indigo (Syst. No. 3599) überführen (Ch. F. v. H., D. R. P. 135564; *C.* 1902 II, 1234).

**3,5-Dibrom-2-amino-benzoesäure, 3,5-Dibrom-anthranilsäure**<sup>2)</sup>  $C_7H_5O_4NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Nitro-toluol mit Brom im Druckrohr auf 100° (WACHENDORFF, *A.* 185, 281; vgl. FRIEDLÄNDER, LASKE, *M.* 28, 987) oder beim Eintragen von Brom in auf 170° erhitztes 2-Nitro-toluol (GREIFF, *B.* 13, 288; vgl. FREI, LA.). Beim Kochen von 3,5-Dibrom-2-azido-benzaldehyd<sup>3)</sup> (Bd. VII, S. 266) mit Kalilauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1329). Beim Behandeln von 3,5-Dibrom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, HESERMANN, KÖHLER, *A.* 222, 175). Durch Bromieren von Anthranilsäure in warmer Eisessig-Lösung (FREUNDLER, *C. r.* 149, 1137). Beim allmählichen Versetzen einer Lösung von 10 g Anthranilsäure in 200 ccm Eisessig mit einer Lösung von 8 ccm Brom in konzentrierter wäßriger Kaliumbromid-Lösung (ROSANOFF, PRAGER, *Am. Soc.* 30, 1903; *Ph. Ch.* 66, 286). Durch Einw. der berechneten Menge Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung auf in einem großen Volum verd. Salzsäure gelöste Anthranilsäure (BOGERT, HAND, *Am. Soc.* 25, 939). Bei Einw. von Brom auf N,N'-Bis-[2-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 345) in Eisessig-Suspension, neben 2,4-Dioxo-chinazolintetrahydrid (Syst. No. 3591) (KÖNIG, *J. pr.* [2] 69, 35). Beim Verseifen von 3,5-Dibrom-anthranilsäure-nitril mit 80%iger Schwefelsäure bei 180° (Bo., HA.). Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) mit 4 Tln. Brom und Eisessig auf 100° (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 36; FREI, LA.). Man stellt aus Isatin (Syst. No. 3306) durch Einw. von Bromwasser 5-Brom-isatin her (A. W. HOFMANN, *A.* 53, 40), aus diesem durch Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbade 5,7-Dibrom-isatin (BAYNE, ÖKONOMIDES, *B.* 15, 2098), oxydiert dieses mit Chromsäure in Eisessig zu dem entsprechenden Dibromisatosäureanhydrid und kocht letzteres mit konz. Salzsäure (Do., *J. pr.* [2] 33, 46, 47). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 235—236° (korr.) (Ba., DE.), 235,5—236° (korr.) (Bo., HA.). Leicht löslich in absol. Alkohol, Aceton (Bo., HA.), löslich in Äther (KÖN.; Bo., HA.), heißem Benzol (Bo., HA.), Eisessig (HÜ., HE., KÖ.), unlöslich in Ligroin und Wasser (Bo., HA.); sehr leicht löslich in Alkalien (KÖN.). — Zersetzt sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und 2,4-Dibrom-anilin (FREU.; vgl. FREI, LA.). Gibt bei der

<sup>1)</sup> Zu dieser Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von FRIEDLÄNDER, BRUCKNER, DEUTSCH, *A.* 388, 84.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

<sup>3)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von FUCHS, *M.* 36, 128.


Reduktion mit Natriumamalgame in Natronlauge Anthranilsäure (Gr.). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazolösung mit Alkohol (FRIE., LA.) oder durch Einw. von alkal. Natriumstannitlösung auf die diazotierte Lösung (Ro., PR.) in 3.5-Dibrom-benzoesäure überführen. —  $Cu(C_7H_4O_2NBr)_2$ . Hellgrüner krystallinischer Niederschlag (HÜ., HE., KÖ.). —  $Ca(C_7H_4O_2NBr)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (HÜ., HE., KÖ.). —  $Ba(C_7H_4O_2NBr)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Verliert im Vakuum über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$  Mol., bei 100° alles Krystallwasser (Bo., HA.). —  $Ba(C_7H_4O_2NBr)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (HÜ., HE., KÖ.). —  $C_7H_4O_2NBr_2 + HCl$  (Bo., HA.).

Amid  $C_7H_5ON_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man stellt aus Isatin (Syst. No. 3206) durch Einw. von Bromwasser 5-Brom-isatin her (A. W. HOFMANN, A. 53, 40), aus diesem durch Erhitzen mit überschüssigem Brom in Eisessig auf dem Wasserbade 5.7-Dibrom-isatin (BAEYER, ÖKONOMIDES, B. 15, 2098), oxydiert dieses mit Chromsäure in Eisessig zu dem entsprechenden Dibromisatosaureanhydrid (Syst. No. 4298) und erhitzt letzteres mit Ammoniak auf 100° (DORSCH, J. pr. [2] 33, 46, 48). — Tafeln (aus Aceton + Alkohol). F: 196—197°. Sehr schwer löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Nitril  $C_7H_4N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CN$ . B. Man löst 3 g Anthranilsäurenitril in Alkohol, säuert mit Salzsäure an und versetzt mit alkal. Kaliumhypobromitlösung oder mit der berechneten Menge einer Kaliumbromid-Kaliumbromat-Lösung (BOGERT, HAND, Am. Soc. 25, 937). — Nadeln (aus 95%igem Alkohol). F: 156—156,5° (korrr.). — Beim Erhitzen mit Ameisensäure auf 200—209° entsteht 6.8-Dibrom-4-oxo-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568).

3.5-Dibrom-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure  $C_7H_4O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Bromieren von N-Acetyl-anthranilsäure-methylester in warmer Eisessig-Lösung, neben einer geringen Menge N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure-methylester (FREUNDLER, C. r. 149, 1137). — F: 221° (Zers.).

Methylester  $C_7H_5O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2CH_3$ . B. In geringer Menge beim Bromieren des N-Acetyl-anthranilsäure-methylesters in warmer Eisessig-Lösung neben N-Acetyl-3.5-dibrom-anthranilsäure (F., C. r. 149, 1137). — Blättchen. F: 91°.

4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2)  $C_7H_4O_2NBr_2$ , s.  $CO_2H$   
nebenstehende Formel. B. Aus Phenylglycin-o-carbonsäure durch Bromieren in mineralaurer Lösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 216266; C. 1909 II, 2104; ULLMANN, KOPETSCHEK, Br.  · NH · CH2 · CO2H B. 44 [1911, 429]; man kocht die rohe bei 228° schmelzende Säure mit wenig Eisessig aus und krystallisiert die hierbei nahezu rein zurückbleibende 4.6-Dibrom-phenylglycin-carbonsäure-(2) aus Alkohol um (U., K.). — Schwach gelbliche Nadeln (aus Alkohol). F: 248° (U., K.). Unlöslich in Wasser (A. G. f. A.), Benzol (U., K.), Ligroin (A. G. f. A.; U., K.), sehr schwer in Äther und Chloroform, in der Siedehitze schwer löslich in Alkohol und Eisessig (U., K.).

4.5-Dibrom-2-amino-benzoesäure, 4.5-Dibrom-anthranilsäure<sup>1)</sup>  $C_7H_4O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. HÜBNER, SMITH, A. 222, 192. — B. Beim Behandeln von 4.5-Dibrom-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 408) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, SMITH, A. 222, 189; vgl. H., ANGERSTEIN, A. 158, 16). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°; sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (H., S.). — Geht beim Behandeln mit Natriumamalgame in Anthranilsäure über (H., S.). —  $Cu(C_7H_4O_2NBr)_2$ . Grüner Niederschlag. Ganz unlöslich in Wasser (H., S.). —  $Ca(C_7H_4O_2NBr)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H., S.). —  $Sr(C_7H_4O_2NBr)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (H., S.). —  $Ba(C_7H_4O_2NBr)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H., S.).

Tetrabrom-2-amino-benzoesäure, Tetrabromanthranilsäure  $C_7H_2O_2NBr_4 = H_2N \cdot C_6H_2Br_4 \cdot CO_2H$ . Die von DORSCH (J. pr. [2] 33, 38) unter diesem Namen beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] als 2.4.6-Tribrom-anilin erkannt worden (GRANDMOUGIN, B. 47, 384; C. r. 173, 984 Anm. 1; vgl. LESSER, WEISS, B. 46, 3942).

3-Jod-2-amino-benzoesäure, 3-Jod-anthranilsäure<sup>1)</sup>  $C_7H_4O_2NI = H_2N \cdot C_6H_3I \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, Am. 42, 500. — B. Bei der Reduktion von 3-Jod-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) in essigsaurer Lösung (GROTHE, J. pr. [2] 18, 326). — Krystalle. F: 137°. Leicht löslich in Wasser (G.). — Liefert mit naszierendem

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

Wasserstoff Anthranilsäure (G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NI})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafelchen (G.). —  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NI} + \text{HCl}$ . Nadeln (G.).

**5-Jod-2-amino-benzoesäure, 5-Jod-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NI} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 500. — B. Bei der Reduktion von 5-Jod-2-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) in essigsaurer Lösung (GROTHE, *J. pr.* [2] 18, 327). Beim Erwärmen von N-Acetyl-5-jod-anthranilsäure mit Salzsäure (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 503). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 209—210° (WH., L.), unter starker Zersetzung bei 209° (G.). Die Verbindungen mit Säuren sind sehr unbeständig (G.). — Bei der Einw. von naszierendem Wasserstoff entsteht Anthranilsäure (G.). —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NI})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (G.). —  $\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NI})_2$ . Nadeln (G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NI})_2$ . Blättchen (G.).

**5-Jod-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-jod-anthranilsäure**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{NI} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{I} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 5-Jod-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 842) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 503). — Nadeln (aus Wasser oder 50%igem Alkohol). F: 235° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser.

**5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-5-nitroso-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist desmotrop mit Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)  $\text{CH}_3 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Bd. X, S. 802.

**5-Nitroso-2-äthylamino-benzoesäure, N-Äthyl-5-nitroso-anthranilsäure**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  ist desmotrop mit Chinon-äthylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C}_6\text{H}_4 : (\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ , Bd. X, S. 802.

**3-Nitro-2-amino-benzoesäure, 3-Nitro-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Erhitzen von Äthyläther-3-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 116) mit alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 130—160° und Verseifung des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Barytwasser (HÜBNER, HALL, *B.* 8, 1216; HÜ., *A.* 195, 37). Aus 3-Nitro-anthranilsäure-äthylester (s. u.) durch Kochen mit Barytwasser (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 436). Beim Erhitzen von 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) mit alkoh. Ammoniak auf 140—160° (HOLLEMAN, DE BEUVIN, *R.* 20, 209). Entsteht neben viel 6-Nitro-anthranilsäure (S. 378) bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf [3-Nitrophthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (KAHN, *B.* 35, 472). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Monoklin prismatisch (JÄGER, *Z. Kr.* 38, 295). F: 204° (HÜ.; Ho., DE B.), 203° (K.). D<sub>15</sub>: 1,558 (J.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, viel weniger in Benzol und Chloroform (HÜ.). Verflüchtigt sich schwer mit Wasserdampf (HÜ.). — Salze: HÜ.  $\text{NaC}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 + x \text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadeln. In Wasser leicht löslich. —  $\text{KC}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Ziegelrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2$ . Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{AgC}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Braungelber Niederschlag. —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Hellbraune Säulen. Wenig löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. —  $\text{Sr}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Rote Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leicht in heißem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Purpurrote Nadeln. In kaltem Wasser wenig löslich. —  $\text{HO} \cdot \text{Pb} \cdot \text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2$ . Gelber Niederschlag. Unlöslich in Wasser und Alkohol. —  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Farblose Nadeln. Fast unlöslich in starker Salzsäure.

**Äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Erhitzen des Äthyläther-3-nitro-salicylsäure-äthylesters (Bd. X, S. 116) mit alkoh. Ammoniak auf 130—150° (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 436; vgl. HÜBNER, HALL, *B.* 8, 1216; HÜ., *A.* 195, 38). Beim Erhitzen des Silbersalzes oder des Kaliumsalzes der 3-Nitro-anthranilsäure mit Äthylbromid im Druckrohr auf 130—140° (Z., *J. pr.* [2] 43, 437; HÜ., *A.* 195, 40). — Gelbe Blättchen. F: 109° (Z.). Kaum löslich in Wasser und Alkohol; verflüchtigt sich leicht mit Wasserdampf (HÜ.).

**3-Nitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-3-nitro-anthranilsäure**  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Nitrierung von N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei 80° neben N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure (S. 377) (KELLER, *Ar.* 246, 32). — Rotbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 146°. Leicht löslich in Alkohol und Äther mit tiefrotbrauner Farbe, sehr wenig in Wasser. — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3-Amino-2-methylamino-benzoesäure (S. 448) und N-Methyl-anthranilsäure.

<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**3-Nitro-2-acetamino-bensoessäure-äthylester, N-Acetyl-3-nitro-anthranilsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 1–2-stdg. Kochen von 3-Nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 373) mit Acetylchlorid (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 438). — Existiert in einer farblosen und einer gelben Form. Die farblose Form kristallisiert aus Wasser in Nadeln vom Schmelzpunkt  $102^\circ$ , leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther; sie geht beim Sublimieren oder beim Erhitzen im Druckrohr auf  $140^\circ$  teilweise in die gelbe Form über. Die gelbe Form wurde nicht in reinem Zustande erhalten; sie schmilzt unterhalb  $100^\circ$ , ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther; sie konnte nicht in die farblose Form übergeführt werden. Beide Formen werden durch alkoh. Ammoniak bei  $170^\circ$  in 8-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) verwandelt.

**3-Nitro-2-benzamino-bensoessäure-äthylester, N-Benzoyl-3-nitro-anthranilsäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 373) mit Benzoylchlorid (ZACHARIAS, *J. pr.* [2] 43, 444). — Krystalle (aus Ligroin). F:  $85,5^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer in Ligroin. — Alkoholisches Ammoniak erzeugt bei  $160^\circ$  8-Nitro-4-oxo-2-phenyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3572).

**4-Nitro-2-amino-bensoessäure, 4-Nitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (s. u.) in alkoh. Lösung mit Schwefelsäure (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 221) oder konz. Salzsäure (ULLMANN, URBACHIAN, *B.* 36, 1802; UL., Privatmitteilung). Neben geringen Mengen 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375), durch Behandeln einer Lösung von [4-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) in eiskalter Natronlauge mit einer eiskalten Mischung von Chlorkalk und Natronlauge und Erwärmen der Mischung auf  $100^\circ$  (SEIDEL, *B.* 34, 4352; S., BITTNER, *M.* 23, 423). — Hellrote Nadeln (WH., BA.); orangegelb (S.; S., BI.). Schmeckt süß (S.; S., BI.). F:  $264^\circ$  (Zers.) (WH., BA.; S.),  $269,5^\circ$  (UL., UZ.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Xylol (S., BI.). — Das Silbersalz gibt mit Äthyljodid in Äther N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure und ihren Äthylester, mit Acetylchlorid N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (WH., BA.). Letztere Verbindung entsteht auch durch Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (S., BI.). 4-Nitro-anthranilsäure gibt mit viel überschüssiger Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Soda die Säuren  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  und  $(HO_2C \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$  (S. 375) (SCHWARZ, *M.* 26, 1255). —  $NH_4C_7H_4O_4N_2$ . Leicht löslich in Wasser (WH., BA.). —  $NaC_7H_4O_4N_2$ . Rotorangefarbene Krystalle (S., BI.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (WH., BA.). —  $AgC_7H_4O_4N_2$ . Gelbbraunes Pulver (WH., BA.). —  $C_7H_4O_4N_2 + HCl$ . Fast farblose Blättchen; wird sehr leicht diaziiert (S., BI.).

**Methylester**  $C_8H_9O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Methanol und Schwefelsäure (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 221). — Dunkelorangefarbene Nadeln. F:  $157^\circ$ . Löslich in Ligroin und Alkohol.

**Äthylester**  $C_9H_{11}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-anthranilsäure mit Äthylalkohol und Chlorwasserstoff (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 222). — Dunkelorangefarbene Tafeln. F:  $89-91^\circ$  (SEIDEL, BITTNER, *M.* 23, 430). Löslich in Alkohol und Benzol (WH., BA.).

**4-Nitro-2-äthylamino-bensoessäure, N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure**  $C_9H_{11}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Neben dem Äthylester (s. u.) beim Erwärmen des Silbersalzes der 4-Nitro-anthranilsäure mit Äthyljodid in Äther (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 222). — Goldgelbe Tafeln. F:  $223^\circ$ .

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure beim Erwärmen des Silbersalzes der 4-Nitro-anthranilsäure mit Äthyljodid in Äther (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 222). Beim Kochen der N-Äthyl-4-nitro-anthranilsäure mit Schwefelsäure und Äthylalkohol (WH., BA.). — Hellgelbe Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). F:  $80^\circ$ .

**4-Nitro-2-anilino-bensoessäure, N-Phenyl-4-nitro-anthranilsäure, 5-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 g 2-Chlor-4-nitro-bensoessäure (Bd. IX, S. 404), 5 g Anilin, 0,9 g Kaliumcarbonat und 0,02 g Kupferpulver beim Erhitzen (ULLMANN, WAGNER, *A.* 355, 363). — Orangegelbe Nadeln (aus Toluol). F:  $230^\circ$ . Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in kaltem Benzol und Alkohol.

**4-Nitro-2-acetamino-bensoessäure, N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure**  $C_9H_9O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 4-Nitro-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 845) mit Kaliumpermanganat (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 219) oder mit Calcium-

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.



permanganat (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* 36, 1801; ULLMANN, Privatmitteilung). Durch Erhitzen von 4-Nitro-anthranilsäure (S. 374) mit der 4-fachen Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid und Eintragen des Reaktionsproduktes in kaltes Wasser (SEIDEL, BITTNER, *M.* 23, 431). Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-anthranilsäure mit Acetylchlorid in Äther (WH., BA., *Am.* 20, 221). — Gelbe Nadeln. F: 215° (WH., BA.), 221° (UL., UZ.). Löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Benzol und Ligroin (UL., UZ.). — Natriumsalz. Hellgelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser, etwas in Alkohol (WH., BA.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_5\text{N}_2$ . Hellgelber Niederschlag (WH., BA.). — Guanidinsalz. Linsenförmige Krystalle. F: 247° (korr.) (BOGERT, KLABER, *Am. Soc.* 30, 813).

Äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus dem Silber- oder Natriumsalz der N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure mit Äthyljodid (WHEELER, BARNES, *Am.* 20, 220). — Hellgelbe Tafeln. F: 112°. — Beim Erwärmen mit Schwefelsäure in alkoh. Lösung wird die Acetylgruppe, durch kalte Natronlauge die Äthylgruppe abgespalten.

Amid  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Man kocht N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (S. 374) mit Essigsäureanhydrid und behandelt das entstandene

„Nitroacetylanthranil“  $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}=\text{C} \cdot \text{CH}_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4279) mit Ammoniak (BOGERT, STEINER, *Am. Soc.* 27, 1330). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218–223° (korr.). — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt geht es in 7-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568) über.

4-Nitro-2-acetamino-benzaminoessigsäure-nitril, N-[4-Nitro-2-acetamino-benzoyl]-glycin-nitril, 4-Nitro-2-acetamino-hippursäure-nitril  $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_4 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{HN} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$ . B. Neben 3-Cyanmethyl-7-nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Formel I) (Syst. No. 3568), durch Kochen von

N-Acetyl-4-nitro-anthranilsäure (S. 374) mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des entstandenen „Nitroacetylanthranils“ (Formel II) (Syst. No. 4279) mit Aminoacetonitril (Bd. IV, S. 344) (BOGERT, KLABER, *Am. Soc.* 30, 814). — Prismen. Schmilzt bei 194° (korr.) unter Aufbrausen. — Geht beim Erwärmen mit sehr verd. Kalilauge leicht in 3-Cyanmethyl-7-nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568) über.

5-Nitro-phenylglycin-carbonsäure-(2)  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben der Säure  $(\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (s. u.) aus 4-Nitro-anthranilsäure, Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Soda in siedender wäßriger Lösung (SCHWARZ, *M.* 26, 1255). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Schwärzt sich von 225° ab und schmilzt bei 240–242° unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Aceton, Petroläther und heißem Wasser, weniger in Äther, Benzol, Chloroform und kaltem Wasser. — Gibt beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat O,N-Di-acetyl-6-nitro-indoxyl (Syst. No. 3113). —  $\text{KC}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ . Hellrote Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ . Orangegelber Niederschlag. Löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. Zersetzt sich am Licht.

4-Nitro-anthranilsäure-N,N-diessigsäure, [5-Nitro-2-carboxy-phenyl]-imino-diessigsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2 = (\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CH}_2)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Neben 5-Nitro-phenylglycin-carbonsäure-(2) (s. o.) aus 4-Nitro-anthranilsäure (S. 374), viel überschüssiger Chloressigsäure (Bd. II, S. 194) und Soda in siedender wäßriger Lösung (SCHWARZ, *M.* 26, 1255). — Nadeln. Zersetzt sich bei 177°. Sehr leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

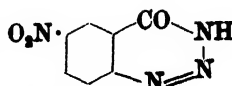
5-Nitro-2-amino-benzoesäure, 5-Nitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 140–150° (ZINCKE, REHALIS, *A.* 198, 112). Man erhitzt den Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit alkoh. Ammoniak auf 130–160° und kocht das gebildete Produkt mit Barytwasser (HÜBNER, WATTENBERG, *B.* 8, 1219; HÜ., *A.* 195, 21). Aus der N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure (S. 378) bei höchstens  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit konz. Salzsäure oder  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen mit alkoh. Kalilauge (RUPE, *B.* 30, 1097). Beim Kochen von 5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 378) mit Wasser (GROSS, *B.* 11, 1730). Beim Eindampfen des entsprechenden Nitroisatoessigsäureanhydrids

$\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{CO}-\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH}-\text{CO} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit Salzsäure (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 478). Aus dem

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.



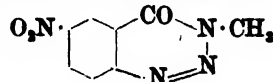
Nitro- $\beta$ -phenotriazon der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3876) beim Kochen mit starker Kalilauge oder mit Salzsäure, wie auch bei kurzem Erwärmen mit verd. Schwefelsäure (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 219). Neben dem Hauptprodukt 4-Nitro-anthranilsäure (S. 374), durch Behandeln einer Lösung von [4-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) in eiskalter Natronlauge mit einer eiskalten Mischung von Chlorkalk und Natronlauge und Erwärmen der Mischung auf 100° (SEIDEL, *B.* 24, 4352; S., BITTNER, *M.* 23, 423). — Hellgelbe Nadeln. Schmeckt nicht süß (S., Br.). F: 261—263° (KRA.), 263° (HÜ.; RU.), 265—270° (ZERS.) (GR.; KO.), 270° (ZERS.) (ZI., RHA.), 280° (S.; S., Br.). Leicht löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Benzol und Chloroform (HÜ.), unlöslich in Xylol (S., Br.). — Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Ammoniak und 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) (GR.). Beim Kochen der diazotierten Säure mit Wasser entsteht ebenfalls 5-Nitro-salicylsäure (RU.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLÉ & Co., D. R. P. 126671, 133714; *C.* 1902 I, 84; 1902 II, 615. — Salze: HÜ., A. 195, 22. —  $KC_7H_5O_4N_3 + 2H_2O$ . Rotbraune Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ca(C_7H_5O_4N_3)_2 + 3H_2O$ . Gelbbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ba(C_7H_5O_4N_3)_2 + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, wenig in kaltem Wasser. Wird bei 100° unter Wasserverlust ziegelrot. —  $Pb(C_7H_5O_4N_3)_2 + 2H_2O$ . Strohgelbe Nadeln (aus Wasser). In Wasser sehr schwer löslich. —  $C_7H_5O_4N_3 + HCl$ . Farblose Nadeln. Gibt an Wasser Salzsäure ab.



Äthylester  $C_{11}H_{11}O_4N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot C_2H_5$ . B. Bei 6-stdg. Erhitzen von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 130—140° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 470). Aus 6-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 408) und alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 160° (GROHMANN, *B.* 24, 3810). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 145° (TH.), 148° (G.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig (TH.), Benzol, Chloroform und Aceton; schwer löslich in Petroläther (G.).

Amid  $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids  $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} - O \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) mit Ammoniak (KOLBE, *J. pr.* [2] 30, 479). Aus 6-Brom-3-nitro-benzamid (Bd. IX, S. 408) und alkoh. Ammoniak im Druckrohr bei 150° (GROHMANN, *B.* 24, 3811). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol + Aceton). Zersetzt sich bei 200—210° (K.); F: 230° (G.). Sehr schwer löslich in heißem Wasser und in siedendem Alkohol, leicht in Aceton (K.).

Methylamid  $C_8H_9O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Nitroisatosäureanhydrid  $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} - O \\ \text{NH} - \text{CO} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) und wäBr. Methylaminlösung (KRATZ, *J. pr.* [2] 53, 215). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 230° bis 231° unter teilweiser Zersetzung. Sehr leicht löslich in warmem Wasser und warmem Alkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Benzol. — Salpetrige Säure erzeugt das Nitro-N-methyl- $\beta$ -phenotriazon nebenstehender Formel (Syst. No. 3876).



Äthylamid  $C_{11}H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_2H_5$ . B. Beim Eintragen des entsprechenden Nitroisatosäureanhydrids in eine warme wäBrige Äthylaminlösung (K., *J. pr.* [2] 53, 216). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 150° und schmilzt bei 156° unter Bräunung. Schwer löslich in Wasser und Chloroform, ziemlich leicht in kaltem verdünntem Alkohol, sehr leicht in Eisessig. — Salpetrige Säure erzeugt Nitro-N-äthyl- $\beta$ -phenotriazon (Syst. No. 3876).

Anilid  $C_{13}H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Anilin, gelöst in Alkohol, und Nitroisatosäureanhydrid (K., *J. pr.* [2] 53, 218). — Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei ca. 201° und schmilzt bei 203°. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol, etwas löslich in Chloroform, unlöslich in Äther und Benzol. — Salpetrige Säure erzeugt Nitro-N-phenyl- $\beta$ -phenotriazon (Syst. No. 3876).

N,N'-Bis-[5-nitro-2-amino-benzoyl]-äthylendiamin  $C_{16}H_{16}O_6N_8 = [H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2]_2$ . B. Beim Eintragen von Nitroisatosäureanhydrid (Syst. No. 4298) in die warme wäBrige Lösung von Äthylendiamin (Bd. IV, S. 230) (K., *J. pr.* [2] 53, 217). — Gelbe Blättchen (aus heißem Eisessig). Bräunt sich bei 275° und schmilzt oberhalb 290°. Unlöslich in fast allen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Eisessig. — Salpetrige Säure erzeugt die Verbindung der nebenstehend. Formel (Syst. No. 3876).



5-Nitro-2-amino-benzhydrazid, 5-Nitro-anthranilsäure-hydrazid  $C_7H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von Nitroisatosäureanhydrid

in die Lösung von Hydrazinsulfat und Kalilauge in heißem Wasser (K., *J. pr.* [2] 58, 222). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 214—218°, ohne vorher zu schmelzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Chloroform und Äther. — Reduziert leicht alkal. Kupferoxydlösung und ammoniakalische Silberlösung. Verbindet sich mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd zum [N-Benzal-5-nitro-anthranilsäure]-benzalhydrazid (S. 378). Durch Erhitzen mit wasserfreier Ameisensäure und Eindampfen des Produktes mit konz. Salzsäure entsteht 3-Amino-6-nitro-4-oxo-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568).

**5-Nitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure**  $C_8H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit 33%iger alkoholischer Methylaminlösung auf 120—125° und verseift den entstandenen N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure-äthylester (s. u.) mit Kalilauge (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 471). Durch Nitrierung von N-Methyl-anthranilsäure mittels Natriumnitrats und Schwefelsäure bei 80°, neben N-Methyl-3-nitro-anthranilsäure (S. 373) (KELLER, *Ar.* 246, 32). Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) und Methylamin in Alkohol (BLANKSMA, *R.* 21, 275). — Hellgelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 259° (Zers.) (TH.; B.), 258° (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser (TH.). — Liefert bei der Einw. von Brom in Eisessig N-Methyl-2,6-dibrom-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 743), bei der Einw. von Salpetersäure (D: 1,52) Methyl-pikryl-nitramin (Bd. XII, S. 770) (B.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit 33%iger alkoholischer Methylaminlösung im Druckrohr auf 120—125° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 471). — Grünlichgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 103°. Sublimiert in Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, Eisessig und Salzsäure.

**Methylamid**  $C_8H_{11}O_4N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Bei 8-stdg. Erhitzen von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit einer 33%igen alkoh. Lösung von Methylamin im Druckrohr auf 180° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 472). — Goldgelbe Nadeln (aus heißem Wasser). F: 204°. Sublimiert in Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser und in Äther, leichter in Alkohol und konz. Salzsäure.

**5-Nitro-2-dimethylamino-benzoesäure, N,N-Dimethyl-5-nitro-anthranilsäure**  $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) und Dimethylamin in Gegenwart von wäBr. Sodalösung im Druckrohr bei 130° (KALLE & Co., *D. R. P.* 124907; *C.* 1901 II, 1103). — Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen.

**5-Nitro-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-5-nitro-anthranilsäure, 4-Nitrodiphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 4 g 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit 5 g Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3441). — Strohgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 247—248°. Sublimiert in Nadeln. —  $NaC_{13}H_9O_4N_2 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln. —  $Ba(C_{13}H_9O_4N_2)_2 + 5H_2O$ . Nadeln.

**Äthylester**  $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von N-Phenyl-5-nitro-anthranilsäure (s. o.) (SCHÖPFF, *B.* 23, 3442). Bei der Einw. von Äthyljodid auf das Natriumsalz der N-Phenyl-5-nitro-anthranilsäure in alkoh. Lösung (SCH.). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von 6-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 408) und Anilin (GROHMANN, *B.* 24, 3810). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 121° (SCH.), 118° (G.).

**Anilid**  $C_{13}H_{11}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erhitzen von 6-Brom-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 408) mit Anilin (GROHMANN, *B.* 24, 3811). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 159°.

**Nitril, 4-Nitro-2-cyan-diphenylamin**  $C_{13}H_9O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ . B. Aus 6-Brom-3-nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 408) und Anilin (SCHÖPFF, *B.* 23, 3444). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 170°. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol.

**5-Nitro-2-o-toluidino-benzoesäure, N-o-Tolyl-5-nitro-anthranilsäure, 4'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei 20 Minuten langem Erhitzen von 10 Tln. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 15 Tln. o-Toluidin auf 180—185° (LOEHER, *A.* 279, 275). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 253—254°. —  $NaC_{14}H_{11}O_4N_2 + 3H_2O$ . Orangerote Krystalle. Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $KC_{14}H_{11}O_4N_2 + 2H_2O$ . Orangerote Krystalle. —  $AgC_{14}H_{11}O_4N_2$ . Braunroter Niederschlag.

**5-Nitro-2-p-toluidino-benzoesäure, N-p-Tolyl-5-nitro-anthranilsäure, 4-Nitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei allmählichem Erwärmen von 1 Tl. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 1,5 Tln. p-Toluidin auf 170° (KAHN, *A.* 279, 270). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 262,5° (korr.). Sehr schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und heißem Eisessig. —  $KC_{14}H_{11}O_4N_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Nadeln. —  $Ba(C_{14}H_{11}O_4N_2)_2 + 7H_2O$ . Zinnoberrote Krystalle.

**5-Nitro-2-[asymm.-m-xylyldino]-benzoesäure, N-[2,4-Dimethyl-phenyl]-5-nitro-anthranilsäure, 4'-Nitro-2,4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')**  $C_{15}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 2 Tln. asymm. m-Xylydin (Bd. XII, S. 1111) auf 160° (KAUFMANN, A. 279, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 241° unter geringer Zersetzung. Schwer löslich in Äther, leicht in heißem Alkohol und Eisessig. —  $KC_{15}H_{13}O_4N_2 + H_2O$ . Gelbe Nadelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_{15}H_{13}O_4N_2)_2 + 5H_2O$ . Orangerote Krystalle.

**5-Nitro-2-benzalamino-benzoesäure-benzalhydrazid, [N-Benzal-5-nitro-anthranilsäure]-benzalhydrazid**  $C_{21}H_{16}O_6N_4 = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH:N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 5-Nitro-anthranilsäure-hydrazid (S. 376) mit Benzaldehyd (KRATZ, J. pr. [2] 53, 223). — Gelbe Täfelchen (aus heißem Alkohol). Schmilzt nach vorangehendem Erweichen bei 224—225°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer in Chloroform.

**5-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-5-nitro-anthranilsäure**  $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei Einw. von konz. Schwefelsäure gelöster Salpetersäure (D: 1,44) auf in Schwefelsäure gelöste N-Acetyl-anthranilsäure (S. 337) bei ca. 40° (RUPP, B. 30, 1097). Durch Erhitzen von 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375) mit Essigsäureanhydrid und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Wasser (SEIDEL, BITTNER, M. 23, 435; PERTSCH, D. R. P. 133679; C. 1902 II, 554). Bei der Oxydation von 5-Nitro-2-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 847) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BOGERT, COOK, Am. Soc. 28, 1451). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 213° (P.), 214—216° (S., Bl.), 215° (R., Privatmitteilung), 221,5° (korr.) (Bo., C.). In Alkohol und Eisessig in der Kälte schwer löslich, in der Hitze leicht löslich (P.). — Wird beim kurzen Kochen mit konz. Salzsäure oder alkoh. Kalilauge zu 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375) verseift, während Kochen mit 50%iger Schwefelsäure oder konz. Kalilauge 4-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 711) liefert (R.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{12}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 2-stdg. gelindem Erhitzen von 5-Nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 376) mit etwas mehr als der berechneten Menge Acetylchlorid (THIEME, J. pr. [2] 43, 473). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153°. Löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser. — Alkoh. Ammoniak erzeugt bei 170° 6-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolidinhydrid (Syst. No. 3568) und 5-Nitro-anthranilsäure-äthylester.

**5-Nitro-2-[acetylmethylamino]-benzoesäure-äthylester, N-Methyl-N-acetyl-5-nitro-anthranilsäure-äthylester**  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Methyl-5-nitro-anthranilsäure-äthylester (S. 377) und Acetylchlorid (THIEME, J. pr. [2] 43, 478). — Säulen oder Tafeln (aus Äther). F: 66°. Kaum löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser und in Alkohol.

**5-Nitro-2-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure**  $C_9H_8O_7N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ZINKE, A. 291, 320. — B. Beim Behandeln von 2-Ureido-benzoesäure (S. 345) mit konz. Salpetersäure (GRUBB, B. 11, 1730). — Zerfällt beim Kochen mit Wasser unter Bildung von 5-Nitro-anthranilsäure (S. 375) (Gr.).

**6-Nitro-2-amino-benzoesäure, 6-Nitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_6O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben wenig 3-Nitro-anthranilsäure (S. 373) bei der Einw. von Kaliumhypobromit auf [3-Nitro-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3220) (KAHN, B. 35, 472). Durch Einfließenlassen eines homogenen dünnen Breis von Chlorkalk mit eiskalter Natronlauge (30° B<sub>é</sub>) in eine eiskalte Lösung von [3-Nitro-phthalsäure]-imid in Natronlauge (30° B<sub>é</sub>) und Erwärmen der Mischung auf 100° (SEIDEL, B. 24, 4351; S., BITTNER, M. 23, 421). Durch Behandlung von 3-Nitro-phthal-1-amidsäure (Bd. IX, S. 828) mit Kaliumhypobromit in alkal. Lösung (K., B. 35, 3863; vgl. BOGERT, CHAMBERS, Am. Soc. 27, 652). — Gelbe Blättchen (aus Wasser). Schmeckt intensiv süß (K.). F: ca. 180° (Zers.) (K.), 183° bis 184° (S., Bl.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Eisessig, leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform (K.). Löst sich in Alkalien mit siegelroter Farbe, in konz. Schwefelsäure unter Zersetzung; liefert aus heißer saurer Lösung ein farbloses Hydrochlorid (K.). — 6-Nitro-anthranilsäure geht beim längeren Stehen in eine in Äther unlösliche Modifikation über (K.). Läßt sich durch Diasotieren und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung auf dem Wasserbade in 3-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 222) überführen (K.). Läßt sich durch Einw. von Alkohol und Chlorwasserstoff oder Schwefelsäure nicht esterifizieren, sondern spaltet dabei  $CO_2$  ab unter Bildung von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) (K.).

<sup>1)</sup> Vgl. auch die nach dem Literatur-Schlustermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BOGERT, SCATCHARD, Am. Soc. 41, 2063.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310

**6-Nitro-2-acetamino-benzoesäure, N-Acetyl-6-nitro-anthranilsäure**  $C_9H_7O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Man kocht das durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 6-Nitro-anthranilsäure gebildete „Nitroacetylanthranil“  $O_2N \cdot C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ | \\ N = C \cdot CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4279) mit Wasser (BOGERT, CHAMBERS, *Am. Soc.* 27, 653). — Krystalle (aus Wasser). F: 212—214° (Zers.). Leicht löslich in kaltem Aceton, heißem Alkohol, heißem Essigester, schwer in heißem Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther, Petroläther. — Wird durch langes Kochen mit Wasser langsam verseift.

**Amid**  $C_9H_7O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man behandelt das durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 6-Nitro-anthranilsäure gebildete „Nitroacetylanthranil“ (Syst. No. 4279) mit Ammoniak (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* 27, 1309). — Krystallinische Masse. F: 218—219° (korr.). Löslich in verd. Alkalien. — Geht beim Erhitzen der alkal. Lösung in 5-Nitro-4-oxo-2-methyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) über.

**6-Nitro-2-propionylamino-benzoesäure, N-Propionyl-6-nitro-anthranilsäure**  $C_{10}H_{11}O_5N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 6-Nitro-anthranilsäure (S. 378) mit Propionsäureanhydrid (Bd. II, S. 242) (BOGERT, SEIL, *Am. Soc.* 29, 531). — Krystalle (aus Essigester). F: 218° (korr.).

**x-Brom-5-nitro-2-amino-benzoesäure, x-Brom-5-nitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_4N_2Br = H_2N \cdot C_6H_3Br(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt das aus Isatosäureanhydrid  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot O \\ | \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4298) und Salpetersäure (D: 1,48) erhaltliche Nitroisatosäureanhydrid, in Eisessig suspendiert, mit überschüssigem Brom mehrere Stunden auf 100°; aus der entstandenen Lösung krystallisiert beim Erkalten x-Brom-5-nitro-anthranilsäure aus; versetzt man die Mutterlauge mit Brom und dampft sie auf dem Wasserbade zur Trockne ein, so bilden sich x,x-Dibrom-5-nitro-anthranilsäure und 3,4,6-Tribrom-5-nitro-anthranilsäure; man löst das Gemisch in Aceton; aus der Lösung krystallisiert nach längerem Stehen x,x-Dibrom-5-nitro-anthranilsäure aus; das Filtrat scheidet auf Zusatz von Wasser 3,4,6-Tribrom-5-nitro-anthranilsäure ab (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 40). — x-Brom-5-nitro-anthranilsäure bildet gelbe Nadeln, die bei 272° unter Zersetzung schmelzen; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, ziemlich leicht in Äther, löslich in heißem Wasser, unlöslich in Chloroform und Benzol.

**x,x-Dibrom-5-nitro-2-amino-benzoesäure, x,x-Dibrom-5-nitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_3O_4N_2Br_2 = H_2N \cdot C_6HBr_2(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Goldgelbe Blättchen (aus Aceton). F: ca. 203°; leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger leicht in Äther, Chloroform und Benzol, fast unlöslich in Wasser (DORSCH, *J. pr.* [2] 33, 41).

**3,4,6-Tribrom-5-nitro-2-amino-benzoesäure, 3,4,6-Tribrom-5-nitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_3O_4N_2Br_3 = H_2N \cdot C_6Br_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. s. oben im Artikel x-Brom-5-nitro-anthranilsäure. — Weiße Nadeln. F: 196°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Eisessig, sehr leicht in Aceton (D., *J. pr.* [2] 33, 42).

**3,5-Dinitro-2-amino-benzoesäure, 3,5-Dinitro-anthranilsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-3,5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) beim Kochen mit überschüssiger Ammoniaklösung (P. COHN, *M.* 22, 387; PURGOTTI, CONTARDI, *G.* 32 I, 531). In geringer Menge beim Erhitzen von Methyläther- oder Äthyläther-3,5-dinitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak, neben dem als Hauptprodukt entstehenden 3,5-Dinitro-anthranilsäure-methylester (S. 380) (SALKOWSKI, *A.* 173, 45, 48). Beim Erhitzen von Methyläther- oder Äthyläther-3,5-dinitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak, neben 3,5-Dinitro-anthranilsäure-äthylester (S. 380) (S., *A.* 173, 50, 51). Aus 6,8-Dinitro-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 3062) durch Oxydation mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure und Essigsäure, neben 3,5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydroximsäure (S. 491) (VAN DORP, *R.* 23, 317). — Goldglänzende Schuppen (aus Alkohol). F: 256° (S.; PU., COHN.), 265° (P. COHN), 268° (korr.) (v. D.). 100 g Wasser lösen bei 15° 0,018—0,0185 g Säure (v. D.). Schwer löslich in Alkohol (S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 2,3,5-Triamino-benzoesäure (S. 455) (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* 1902 I, 1293). Liefert mit verd. Natronlauge 3,5-Dinitro-

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

salicylsäure (Bd. X, S. 122), mit konz. Natronlauge 2.4-Dinitro-phenol (Bd. VI, S. 251) (Pu., Con.). —  $NH_4C_7H_4O_6N_3 + H_2O$ . Gelbe Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure (S.).

**Methylester**  $C_9H_7O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben 3.5-Dinitro-anthranilsäure (S. 379) beim Erhitzen von Methyläther- oder von Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäuremethylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak (SALKOWSKI, A. 173, 45, 48). — Gelbe Blättchen oder Nadeln. F: 165° (S.), 166,5—167,5° (korr.) (VAN DORP, R. 23, 319). Schwer löslich in siedendem Alkohol (S.). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht 3.5-Dinitro-salicylsäure (Bd. X, S. 122) (S.).

**Äthylester**  $C_9H_7O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 3.5-Dinitro-anthranilsäure (SALKOWSKI, A. 173, 47). Neben 3.5-Dinitro-anthranilsäure beim Erhitzen von Methyläther- oder Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 123) mit Ammoniak (S., A. 173, 50, 51). — Gelbe Blättchen. F: 135° (S.), 133° (korr.) (VAN DORP, R. 23, 319). Schwer löslich in kochendem Alkohol (S.).

**Nitril**  $C_9H_5O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Aus Methyläther-3.5-dinitro-salicylsäurenitril (Bd. X, S. 124) (BLANKSMA, C. 1908 II, 1827) oder aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäurenitril (Bd. X, S. 124) (BL., R. 20, 413) und alkoh. Ammoniak. — Gelbe Krystalle. F: 217° (BL., C. 1908 II, 1827), 219° (BL., R. 20, 413).

**3.5-Dinitro-2-methylamino-benzoesäure, N-Methyl-3.5-dinitro-anthranilsäure**  $C_9H_7O_6N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) in Sodalösung mit Methylaminlösung (ULLMANN, A. 366, 83). — Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). F: 233°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig, schwer in Benzol.

**Nitril**  $C_9H_5O_4N_4 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) mit alkoh. Methylaminlösung (BLANKSMA, R. 21, 274). Aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäurenitril (Bd. X, S. 124) mit alkoh. Methylaminlösung (B., R. 21, 274). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 161°. — Liefert beim Nitrieren N-Methyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäurenitril (S. 383).

**3.5-Dinitro-2-dimethylamino-benzoesäure, N,N-Dimethyl-3.5-dinitro-anthranilsäure**  $C_{11}H_{11}O_6N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) in Sodalösung mit Dimethylaminlösung (ULLMANN, A. 366, 83). — Orangegelbe Nadeln. F: 185°. Schwer löslich in kaltem Wasser und Benzol.

**3.5-Dinitro-2-äthylamino-benzonitril, N-Äthyl-3.5-dinitro-anthranilsäurenitril**  $C_{11}H_{11}O_4N_4 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) mit alkoh. Äthylaminlösung (BLANKSMA, R. 21, 274). Aus Äthyläther-3.5-dinitro-salicylsäurenitril (Bd. X, S. 124) mit alkoh. Äthylaminlösung (B., R. 21, 274). — Gelbe Krystalle. F: 121°. — Liefert beim Nitrieren N-Äthyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäurenitril (S. 383).

**3.5-Dinitro-2-anilino-benzoesäure, N-Phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_9O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 6,1 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 2,3 g Anilin in Gegenwart von 7 g Natriumacetat in wäBrig-alkoholischer Lösung (P. COHN, M. 22, 389). Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 3 Mol.-Gew. Anilin in alkoh. Lösung (PURGOTTI, CONTARDI, G. 32 I, 575; ULLMANN, A. 366, 83). Aus dem betainartigen Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) beim Kochen mit Eisessig und Anilin (ZINCKE, J. pr. [2] 82, 22). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 214° (P. COHN; Z.), 215° (Pu., Con.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Wasser, Äther, Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Ligroin (P. COHN). — Gibt bei der Reduktion mit der berechneten Menge Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung 4-Nitro-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 448) (U.). Bei der Einw. von überschüssigem Schwefelammonium, das mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist, entsteht 4.6-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 455) (U.). Durch Einw. von konz. Schwefelsäure entsteht 2.4-Dinitro-acridon (Syst. No. 3187) (P. COHN). — Salze: P. COHN. Ammoniumsalz. Rote Krystalle. Monoklin prismatisch (VON LANG, M. 22, 390; Z. Kr. 40, 624; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 55). — Natriumsalz. Dunkelgelbe Nadelchen. Löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Rote Nadelchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Silbersalz. Gelber Niederschlag. — Bariumsalz. Gelbe Tafeln. — Anilinsalz  $C_{15}H_9O_6N_3 + C_6H_5N$ . Rote Nadeln. Zersetzt sich von 141° ab und schmilzt bei 253° (Pu., Con.); F: 192° (U.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und siedendem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser (U.).

**Nitril, 4.6-Dinitro-2-cyan-diphenylamin**  $C_{15}H_9O_4N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzonitril (Bd. IX, S. 416) und Anilin (BLANKSMA, R. 20, 419). — Gelbe Nadeln. F: 183°.



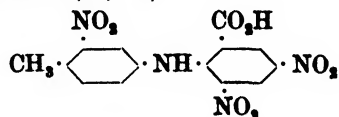
**3.5-Dinitro-2-äthylanilino-benzoesäure, N-Äthyl-N-phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-N-äthyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{13}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und 9,7 g Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) (PURGOTTI, LUNINI, G. 33 II, 329). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 150—151°. Löslich in warmem Wasser und siedendem Alkohol, ziemlich löslich in Essigsäure, schwer in Aceton und Chloroform, unlöslich in Benzol. — Kaliumsalz. Rote Nadeln.

**3.5-Dinitro-2-o-toluidino-benzoesäure, N-o-Tolyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')**  $C_{14}H_{11}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei etwa 3-stdg. Erhitzen von 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure in alkoh. Lösung mit 8,7 g o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) (P., L., G. 33 II, 325). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 171—172°. Löslich in Äther, Essigsäure, Chloroform, Aceton, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol. — Natriumsalz. Goldgelbe Blättchen. —  $KC_{14}H_{10}O_6N_2 + H_2O$ . Rotes Pulver.

**3.5-Dinitro-2-m-toluidino-benzoesäure, N-m-Tolyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-3'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 8,7 g m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) (P., L., G. 33 II, 327). — Gelbe Kryställchen (aus Alkohol). F: 203°. Unlöslich in Benzol, schwer löslich in Wasser, Chloroform, ziemlich löslich in Alkohol, Aceton, Essigsäure.

**3.5-Dinitro-2-p-toluidino-benzoesäure, N-p-Tolyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, 4.6-Dinitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_6N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (P., L., G. 33 II, 327). Aus dem betainartigen Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds (Syst. No. 3051) beim Kochen mit Eisessig und p-Toluidin (ZINCKE, J. pr. [2] 82, 22). — Goldgelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich von 200° an; F: 220° (P., L.), 228° (Z.). Ziemlich löslich in warmem Alkohol, Äther, Aceton und Essigsäure, schwer in Wasser und Chloroform, unlöslich in Benzol (P., L.). — Natriumsalz. Rote Blättchen (P., L.). —  $KC_{14}H_{10}O_6N_2 + 2H_2O$ . Purpurrotes Pulver (P., L.).

**4.6.3'-Trinitro-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{10}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei etwa 2-stdg. Kochen alkoh. Lösungen äquimolekularer Mengen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit alkoh. Ammoniak am Rückflußkühler (CUTTITTA, G. 36 I, 325). — Gelbe Blättchen mit  $2\frac{1}{2} H_2O$  (aus Alkohol). F: 232° (C.). Schwer löslich in Wasser und Essigsäure, weit weniger löslich in Benzol (C.). — Ammoniumsalz. Goldgelbe Blättchen. F: 220°; schwer löslich in kaltem, viel leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in Benzol, Xylol und Alkohol (C.). —  $NaC_{14}H_9O_6N_4 + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Orangerote Krystalle. Triklin pinakoidal (RANFALDI, G. 36 I, 327; R. A. L. [5] 15 I, 715; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 55). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (C.).



**3.5-Dinitro-2-α-naphthylamino-benzoesäure, N-α-Naphthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure**  $C_{17}H_{11}O_6N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ .

a) Präparat von Purgotti, Lunini. B. Beim 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 4,8 Mol.-Gew. α-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PURGOTTI, LUNINI, G. 33 II, 328). — Krystallinisches ziegelrotes Pulver (aus Alkohol). F: 226° (Zers.). Unlöslich in Wasser, schwer in Benzol, Äther und Chloroform, ziemlich in siedendem Alkohol, Essigsäure und Aceton.

b) Präparat von P. Cohn. B. Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. α-Naphthylamin in Gegenwart von Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (P. COHN, M. 22, 393). — Rote Nadeln (aus wäßr. Alkohol). F: 150—151°. Kaum löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser; leicht löslich in siedendem Alkohol und Eisessig, mäßig in Äther und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, vollkommen unlöslich in Ligroin. — Kaliumsalz. Orangerote Nadeln (aus Wasser). — Calciumsalz. Roter Niederschlag, der beim Kochen in dunkelviolette Nadelchen übergeht.

**3.5-Dinitro-2-β-naphthylamino-benzoesäure, N-β-Naphthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure**  $C_{17}H_{11}O_6N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ .

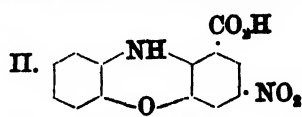
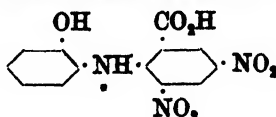
a) Präparat von Purgotti, Lunini. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 4,8 Mol.-Gew. β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (PURGOTTI, LUNINI, G. 33 II, 329). — Krystalle. F: 210° (Zers.). Unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform und Äther, schwer löslich in Alkohol, löslich in Essigsäure.

b) Präparat von P. Cohn. B. Beim  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 1 Mol.-Gew. β-Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in Gegen-



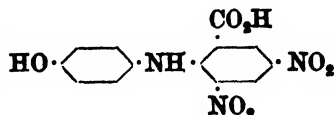
wart von Natriumacetat in alkoh.-wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (P. COHN, *M.* 22, 395). — Orangerote Nadeln (aus Alkohol). F: 238—239°. Kaum löslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem Wasser; leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig; schwer löslich in Äther, Chloroform, Benzol, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff und in Ligroin. — Kaliumsalz. Orangerote Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser.

**4.6-Dinitro-2'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  
 $C_{12}H_8O_5N_2$ , s. Formel I. B. Beim Kochen von 2,46 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 1,09 g



2-Amino-phenol (Bd. XIII, 354), 2,7 g krystallisiertem Natriumacetat und 15 g Wasser (ULLMANN, *A.* 366, 89; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; *O.* 1908 II, 839). — Rotbraune Nadeln. F: 213° (U.). Unlöslich in kaltem, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Eisessig mit orangegelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit weinroter, in Alkalien mit rotbrauner Farbe (U.). — Gibt beim Erhitzen mit Alkalien 2-Nitro-phenoazin-carbonsäure-(4) (s. Formel II) (Syst. No. 4311) (U.; A.-G. f. A.).

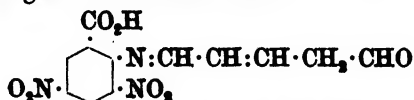
**4.6-Dinitro-4'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  
 $C_{12}H_8O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr.-alkoh. Lösung (KALLE & Co., D. R. P. 108872; *O.* 1900 II, 509;



P. COHN, *M.* 22, 392). — Dunkelrote Nadeln (aus Wasser). F: 103° (P. C.), 105° (K. & Co.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig; löslich in viel heißem Wasser; unlöslich in Schwefelkohlenstoff (P. C.). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen schwarzen Baumwollfarbstoff (K. & Co.). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat vom Schmelzpunkt 97—99°, mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat vom Schmelzpunkt 123° (P. C.). — Ammoniumsalz. Rote Täfelchen. Die wäßr. Lösung gibt mit Silbernitrat Silberspiegel (P. C.). — Natriumsalz. Rote Nadelchen. Leicht löslich in Wasser (P. C.). — Bariumsalz. Rote Nadeln. Zerfließlich (P. C.).

**3.5-Dinitro-2-[β,β,β-trichlor-äthylidenamino]-benzoesäure**, N-[β,β,β-Trichlor-äthyliden]-3.5-dinitro-anthranilsäure  $C_8H_4O_5N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus N.N'-[β,β,β-Trichlor-äthyliden]-di-anthranilsäure (S. 333) und Salpetersäure (D: 1,52) (NIEDEMTOWSKI, *B.* 35, 3899). — Gelblichbraune Kryställchen. Schmilzt bei 187° unter Aufschäumen. Leicht löslich in Aceton, weniger in Alkohol, schwer in siedendem Äther; unlöslich in Wasser und verd. Mineralsäuren, löslich in Alkalilauge mit blutroter Farbe.

**Glutacondialdehyd-mono-[4.6-dinitro-2-carboxy-anil]**  $C_{11}H_8O_7N_2$ , nebenstehende Formel bzw. desmotrope Formen. B. Aus dem betainartigen Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyri-

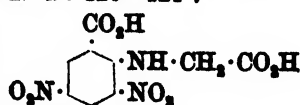


diniumhydroxyds (Syst. No. 3051) in wäßr. Lösung mit Alkali (ZINCKE, *J. pr.* [2] 82, 20). — Rotbraunes Krystallpulver mit 1 H<sub>2</sub>O. F: 135—140° (Zers.). Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln. — Liefert mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, das Anhydrid des [4.6-Dinitro-2-carboxy-phenyl]-pyridiniumhydroxyds zurück. Beim Kochen mit einem Gemisch von Eisessig und konz. Salzsäure entsteht neben ziemlich viel Anhydrid die 3.5-Dinitro-anthranilsäure (S. 379). Beim Kochen mit überschüssigem Anilin unter Zusatz von etwas Alkohol entsteht Glutacondialdehyd-dianil (Bd. XII, S. 204) und 3.5-Dinitro-anthranilsäure.

**3.5-Dinitro-2-acetylanilino-benzoesäure**, N-Phenyl-N-acetyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, **4.6-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{17}H_{11}O_7N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf N-Phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure (S. 380) (P. COHN, *M.* 22, 390). — Gelbe Nadelchen. F: 209—210°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

**3.5-Dinitro-2-benzoylanilino-benzoesäure**, N-Phenyl-N-benzoyl-3.5-dinitro-anthranilsäure, **4.6-Dinitro-N-benzoyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{20}H_{13}O_7N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Benzoylchlorid auf N-Phenyl-3.5-dinitro-anthranilsäure (S. 380) (P. C., *M.* 22, 391). — Nadeln. F: 120—121°.

**4.6-Dinitro-phenylglycin-carbonsäure-(2)**  $C_8H_7O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,93 g Glykokoll (Bd. IV, S. 333) und 10 g 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) (PUGGOTT, LUNN, *G.* 83 II, 333). — Gelbe Nadeln (aus sehr verd. Essigsäure). F: 186—187°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Wasser, sehr wenig in Benzol. —  $Ag_2C_6H_5O_5N_2$ . —  $BaC_6H_5O_5N_2 + 2 H_2O$ .



Nadeln.

**4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonssäure-(2.2')**  $C_{16}H_8O_6N_4$ ,  
s. nebenstehende Formel.

a) Präparat von Purgotti, Lunini. B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit 0,7 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Gegenwart von Sodalösung (Purgotti, Lunini, G. 33 II, 330). — Orangefarbene Krystalle (aus Eisessig). F: 251—252°. Ziemlich löslich in Alkohol, Aceton und warmer Essigsäure, schwer in kalter Essigsäure und heißem Wasser, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform. — Natriumsalz. Rote Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

b) Präparat von P. Cohn. B. Bei 1-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 1,1 Mol.-Gew. Anthranilsäure in Gegenwart von Natriumacetatlösung (P. COHN, M. 22, 396). — Gelbbraune Nadeln (aus verd. Alkohol). Beginnt bei 135° zu sintern, bei 153° zu schmelzen und ist bei 159° völlig geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Eisessig, weniger in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, in Benzol und Chloroform, kaum löslich in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin. — Silbersalz. Gelber käseiger Niederschlag, der sich beim Kochen dunkelgelb färbt. —  $BaC_{16}H_8O_6N_4$ . Orangegelbe Nadeln.

**4.6-Dinitro-N-acetyl-diphenylamin-dicarbonssäure-(2.2')**  $C_{18}H_{10}O_8N_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 254—255° (P. COHN, M. 22, 397).

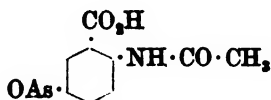
**4.6-Dinitro-2'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{10}O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus äquimolekularen

Mengen 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) und o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) in siedender wäßriger Natriumacetatlösung (ULLMANN, A. 366, 91). — Rote Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Benzol und Äther. — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür in Alkohol unter langsamem Zusatz von konz. Salzsäure 2-Amino-phenazin (Syst. No. 3719).

**3.5-Dinitro-2-methylnitramino-benzonitril, N-Methyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäure-nitril, Methyl-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-nitramin**  $C_8H_5O_6N_5 = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Durch Nitrieren von N-Methyl-3.5-dinitro-anthranilsäure-nitril (S. 380) mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (BLANKSMA, R. 21, 275). — F: 112°.

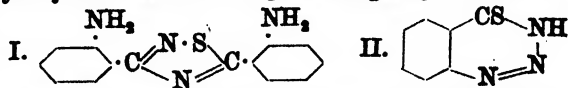
**3.5-Dinitro-2-äthylnitramino-benzonitril, N-Äthyl-N.3.5-trinitro-anthranilsäure-nitril, Äthyl-[4.6-dinitro-2-cyan-phenyl]-nitramin**  $C_9H_7O_6N_5 = O_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CN$ . B. Durch Nitrieren von N-Äthyl-3.5-dinitro-anthranilsäure-nitril (S. 380) mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) (B., R. 21, 275). — F: 89°.

**4-Acetamino-3-carboxy-phenylarsenmonoxyd**  $C_8H_7O_4NAs$ , s. nebenstehende Formel, s. Syst. No. 2320.



#### Derivat eines Schwefelanalogs der Anthranilsäure.

**2-Amino-thiobenzamid**  $C_7H_7N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(SH) : NH$ . B. Anthranilsäure-nitril (S. 322) wird mit Alkohol, der bei 0° mit trockenem Ammoniak und trockenem Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, im geschlossenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt (BOGERT, BRENNEMAN, HAND, Am. Soc. 25, 375). Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von Anthranilsäure-nitril in wäßrig-alkoholischem Ammoniak (REISSERT, GRUBE, B. 42, 3717). — Hellgelbe Tafeln (aus Wasser). Schmilzt bei 121,5° nach vorherigem Sintern (R., G.), bei 121—122° (Bo., Bz., H.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, Aceton, weniger in Wasser, Benzol, kaum löslich in Petroläther (R., G.). — Gibt mit alkoh. Jodlösung das Hydrojodid des 3.5-Bis-[2-amino-phenyl]-1.2.4-thiadiazols (Formel I) (Syst. No. 4608) (R., G.). Gibt mit Natriumnitrit in stark salzsaurer Lösung das Thion-benzo-1.2.3-triazindihydrid der Formel II (Syst. No. 3876) (R., G.). —  $C_7H_7N_2S + HCl$ . Farblose Nadelchen. Zersetzt sich bei 203°; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (R., G.).



#### 3-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.

**3-Amino-benzoesäure, m-Amino-benzoesäure**  $C_7H_7O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**Bildung.** Bei der Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) mit Schwefelammonium (ZINKE, J. pr. [1] 36, 103; Berzelius' Jahresber. 26, 450), in siedender wäßriger

**Lösung** (GERLAND, A. 91, 188; ERNST, J. pr. [1] 81, 97; J. 1860, 299). Man löst 3-Nitro-benzoesäure in überschüssigem starkem wäbrigem Ammoniak, sättigt die Lösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, filtriert vom gefällten Schwefel ab und verdampft das Filtrat im Wasserbade; den Rückstand säuert man mit Essigsäure an (GRIESS, A. 117, 2 Anm.; vgl. GERLAND, A. 91, 188). Durch Reduktion der 3-Nitro-benzoesäure mit Essigsäure und Eisen (SCHIFF, J. pr. [1] 70, 283; A. 101, 94; HARBORDT, A. 123, 287) oder mit Zinn oder Zink und warmer Salzsäure (WILBRAND, BEILSTEIN, A. 128, 265, 267) oder mit Zinnchlorür in Salzsäure (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, Ph. Ch. 48, 445). Aus 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (S. 412) und 6-Chlor-3-amino-benzoesäure (S. 412) durch Einw. von Natriumamalgam und Wasser (HÜBNER, BIEDERMANN, A. 147, 260, 265); desgleichen aus 4-Brom-3-amino-benzoesäure (S. 413) (HÜBNER, A. 222, 180). Beim Kochen der 3-Amino-phthalsäure (Syst. No. 1908) mit verd. Salzsäure (BOGERT, JOUARD, Am. Soc. 31, 486; vgl. auch FAUST, A. 180, 61; MILLER, ZK. 10, 201; A. 208, 245). Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure (Syst. No. 1908) mit Salzsäure (BOGERT, RENSHAW, Am. Soc. 30, 1138; vgl. MILLER, ZK. 10, 199; A. 208, 235).

**Darstellung.** Man reduziert 3-Nitro-benzoesäure mit Schwefelammonium und setzt die gebildete 3-Amino-benzoesäure durch Weinsäure (45 g auf 100 g 3-Nitro-benzoesäure) in Freiheit (HOLLEMAN, VOERMAN, R. 21, 58).

**Physikalische Eigenschaften.** Nadeln (aus Wasser oder durch Sublimation) (HÜBNER, BIEDERMANN, A. 147, 261, 268). F: 173–175° (FAUST, A. 180, 61; HÜ., BIE.), 174° (WIDNMANN, A. 193, 231), 172–173° (HOLLEMAN, VOERMAN, R. 21, 58). Schmeckt süß und zugleich säuerlich (ZINN, J. pr. [1] 36, 104). D<sub>4</sub> (fest): 1,5105 (SCHRÖDER, B. 12, 1612). 10 com 99,7°/g. Alkohol lösen 0,276 g (KAILAN, M. 27, 1007). Es lösen je 10 cm destilliertes Wasser bei 14,9° 0,0590 g, Alkohol (von 90 Volumprozent) bei 9,6° 0,2200 g, absol. Äther bei 5,6° 0,1810 g, Eisessig bei 10° 0,778 g, Essigester bei 10,8° 0,1124 g, Schwefelkohlenstoff bei 10,8° 0,0020 g; 3-Amino-benzoesäure ist unlöslich in Petroläther und Benzol (OECHSNER DE CONINCK, A. ch. [7] 4, 537, 539, 540). Wärmetönung beim Lösen in Wasser: LUGININ, A. ch. [5] 17, 259; in Methylalkohol und in Äthylalkohol: TIMOFEEJEW, C. 1905 II, 436. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: MAGINI, R. A. L. [5] 12 II, 260; C. 1904 II, 935. Die alkoh. Lösung der 3-Amino-benzoesäure zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft gelbgrüne Phosphorescenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, C. 1909 II, 959, 1618). Innere Reibung: KULLGREN, Öf. Sv. 1896, 649. Elektrische Leitfähigkeit bei 17°: BERTHELOT, A. ch. [6] 23, 95, bei 25°: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 262. Konstante der sauren Dissoziation  $k_a$  bei 25°:  $1,67 \times 10^{-5}$  (bestimmt durch Zersetzung von Diazoessigester) (HOLMBERG, Ph. Ch. 62, 729),  $1,63 \times 10^{-5}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 565; berechnet von WALKER, Ph. Ch. 51, 709); Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 25°:  $1,22 \times 10^{-11}$  (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Leitfähigkeitsmessung und durch Hydrolyse von Äthylacetat bestimmt wurde) (WINKELBLECH, Ph. Ch. 36, 565, 582; vgl. LUNDÉN, Ph. Ch. 54, 561). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: VELEY, Soc. 91, 163; vgl. LUNDÉN, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen (Stuttgart 1909), S. 31. 3-Amino-benzoesäure reagiert gegen Methylorange fast neutral (IMBERT, ASTRUC, C. r. 180, 37). Erfordert bei der Neutralisation gegen Lackmus, Phenolphthalein und Poirrierblau genau 1 Mol. Natronlauge (BERTHELOT, C. r. 132, 1380; A. ch. [7] 25, 56; vgl. H. MEYER, M. 21, 929). Wärmetönung bei der Salzbildung mit Natronlauge bezw. Salzsäure: LUGININ, A. ch. [5] 17, 259.

**Chemisches Verhalten.** 3-Amino-benzoesäure zerfällt beim Erhitzen mit Platinschwamm in Anilin und Kohlendioxyd (CHANCEL, C. r. 28, 422; J. 1849, 360). Entwickelt beim Erhitzen mit Glycerin auf etwa 300° nur Spuren von CO<sub>2</sub> (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, C. r. 126, 817). Bräunt sich in feuchtem Zustand sowie in wäsr. Lösung an der Luft (G. FISCHER, A. 127, 144; WIDNMANN, A. 193, 232). Beim Kochen mit Wasser und Braunstein oder beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung wird Benzoesäure gebildet (GERLAND, A. 91, 195). Geschwindigkeit der Oxydation mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, Am. 35, 332. Konzentrierte Jodwasserstoffsäure spaltet bei 180° glatt in Benzoesäure und Ammoniak (KWISDA, M. 12, 428). 3-Amino-benzoesäure läßt sich mit 4°/igem Natriumamalgam in heißer, durch Salzsäure sauer erhaltener Lösung zu 3-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 619) reduzieren (LANGGUTH, B. 38, 2062). Das Kupfersalz liefert beim Behandeln mit Natriumamalgam in heißer wäbriger Lösung Benzoesäure und Ammoniak (HÜBNER, PETERMANN, A. 149, 149). Bei der Reduktion von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol entstehen 3-Amino-hexahydrobenzoesäure (S. 301), 3-Oxy-hexahydrobenzoesäure (Bd. X, S. 5), Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7), 3-Isoamylamino-benzoesäure (S. 393), 3-Isoamylamino-hexahydrobenzoesäure und eine Säure C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> (vielleicht 5-Oxy-2-isoamylbenzoesäure) (S. 388); in äthylalkoholischer Lösung entsteht ebenfalls 3-Amino-hexahydrobenzoesäure; als Nebenprodukt bildet sich dabei eine Säure C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (vielleicht 5-Oxy-2-äthylbenzoesäure) (S. 388) (BAUER, EINHORN, A. 319, 324). Beim Sättigen einer heißen wäbrigen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Chlor bildet sich Benzoesäure (GERLAND, A. 91,

196). Beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumchlorat und Salzsäure entsteht Tetrachlorchinon (Bd. VII, S. 636) und daneben Trichlorchinon (WIDMANN, A. 193, 234; vgl. ERLIENMEYER, J. 1861, 404). 3-Amino-benzoesäure läßt sich in salzsaurer Lösung durch Bromwasser in 2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure (S. 413) überführen (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 6; HÜBNER, VOLLBRECHT, B. 10, 1708; LLOYD, SUDBOROUGH, Soc. 75, 589). Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung der 3-Amino-benzoesäure entstehen x.x-Dijod-3-amino-benzoesäure (S. 413) und x.x'-Dijod-azobenzol-dicarbon-säure-(3.3') (Syst. No. 2139) (BENEDIKT, B. 8, 384). Durch Jodierung mit Jod und Jodsäure unter bestimmten Bedingungen ist 2.4.6-Trijod-3-amino-benzoesäure (S. 414) erhältlich (KRETZER, B. 30, 1944). Läßt man nitrose Gase auf die Lösung von 3-Amino-benzoesäure in kalter wäßriger oder alkoholischer Salpetersäure einwirken, so scheidet sich 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(3) (Syst. No. 2201) aus (GRIESS, A. 120, 126). Sättigt man einen Brei aus schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure und verd. Schwefelsäure mit nitrosen Gasen, so erhält man 1-Carboxy-benzol-diazoniumsulfat-(3) und das entsprechende Nitrat (GRIESS, B. 9, 1655). Das Nitrat entsteht auch beim Leiten von nitrosen Gasen in die kalte alkoholische Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure (HAND, A. 234, 152). Die Diazotierung der 3-Amino-benzoesäure erfolgt auch beim Eintragen von Natriumnitrit in eine Suspension von 3-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure unter Kühlung (RODER, A. 236, 164). Leitet man nitrose Gase in eine kalte alkoholische Lösung der 3-Amino-benzoesäure, so entsteht Diazoaminobenzol-dicarbon-säure-(3.3') (Syst. No. 2236) (GRIESS, A. 113, 334); diese entsteht auch beim schwachen Erwärmen der alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Äthylnitrit (GRIESS, A. 117, 3); ferner beim Vermischen der wäßr. Lösungen von 3-Amino-benzoesäure und 1-Carboxy-benzol-diazoniumnitrat-(3) (GRIESS, Z. 1864, 462; J. 1864, 353). Beim Behandeln von 3-Amino-benzoesäure, gelöst in siedendem Wasser, mit nitrosen Gasen entsteht 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134) (GERLAND, A. 91, 189; G. FISCHER, A. 127, 148). Versetzt man eine Cuprochlorid enthaltende salzsäure Lösung von 3-Amino-benzoesäure nahe bei Siedetemperatur mit Natriumnitritlösung, so bildet sich 3-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 337) (SANDMEYER, B. 17, 1634). Durch Eintragen von 3-Amino-benzoesäure in rauchende Salpetersäure erhält man 2.4.6-Trinitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 148) (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 11). 3-Amino-benzoesäure wird durch Kochen mit rauchender Salpetersäure in Pikrinsäure übergeführt (GERLAND, A. 86, 150). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit konz. Schwefelsäure entwickelt sich Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK, RAYNAUD, C. r. 136, 817) unter Bildung von Sulfanilsäure (Syst. No. 1923) (CHANCEL, C. r. 28, 423; J. 1849, 360). Beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei 170° entsteht 3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4) und daneben 5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 1928) (GRIESS, J. pr. [2] 5, 244; VAN DOESSEN, R. 29 [1910], 389). 3-Amino-benzoesäure geht beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 200° (HARBORDT, A. 123, 289) oder beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol (MICHAELIS, SIEBERT, A. 274, 247) in ihr Anhydrid ( $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}$ )<sub>2</sub>O (S. 389) über. Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Phosphor-pentachlorid und Zersetzung des Produktes mit siedendem Wasser wird nach HARBORDT, A. 123, 290, eine Verbindung ( $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ )<sub>x</sub> (S. 388) erhalten. Über ein auf ähnliche Weise erhaltenes Produkt vgl. GRIMAU, Bl. [2] 42, 75. MICHAELIS, v. AREND, A. 326, 241, erhielten aus 3-Amino-benzoesäure und  $\text{PCl}_5$  ohne Verdünnungsmittel unter nicht näher angegebenen Bedingungen das Anhydrid ( $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}$ )<sub>2</sub>O und Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid]  $\text{Cl}_3\text{OP}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{COCl}$  (S. 411), beim Erwärmen der 3-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew.  $\text{PCl}_5$  in Chloroform-Suspension glatt das letzte Produkt. 3-Amino-benzoesäure liefert beim Schmelzen mit Ätzkali viel Ammoniak und nur wenig Anilin (GERLAND, A. 86, 146, 155; REICHENBACH, BEILSTEIN, A. 132, 142).

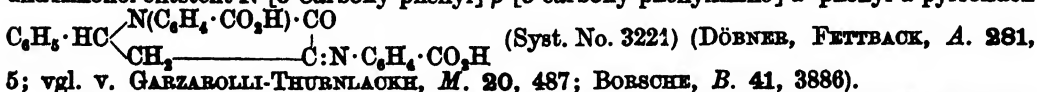
Erhitzt man 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Methyljodid auf 100° im Druckrohr, so erhält man das Hydrojodid der 3-Methylamino-benzoesäure (S. 391) (CUMMING, C. 1906 II, 1007). Läßt man 3-Amino-benzoesäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und Methylalkohol stehen und erhält die Mischung durch Kali immer alkalisch, so bildet sich das 3-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat (S. 392) (CUM.; vgl. GRIESS, B. 6, 586). Beim Kochen von 3-amino-benzoesäurem Kalium mit Äthyljodid und Alkohol wurden immer Gemische von 3-Äthylamino- und 3-Diäthylamino-benzoesäure erhalten; bei Anwendung von Allyljodid entsteht nur 3-Diallylamino-benzoesäure (S. 393) (GRIESS, B. 5, 1038, 1041). 3-Amino-benzoesäure liefert mit Pikrylchlorid in Alkohol 3-Pikrylamino-benzoesäure (S. 393) (WEDEKIND, B. 33, 431). 3-Amino-benzoesäure liefert beim Kochen mit Äthylenbromid und Alkohol N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-äthylendiamin (S. 410) (SCHIFF, PARENTI, G. 14, 465; A. 226, 244). 3-Amino-benzoesäure gibt mit Pentamethylendibromid 3-Piperidino-benzoesäure (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, B. 40, 858). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Chloroform und Kalilauge entsteht eine Amino-formyl-benzoesäure (?) (Syst. No. 1916) (ELLIOTT, Soc. 69, 1513; vgl. E., Soc. 77, 213). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende methylalkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure entsteht 3-Amino-benzoesäure-methylester (S. 389) (CUMMING, C. 1906 II, 1007; FREUNDLER,

*Bl.* [4] 1, 220 Anm.). Behandelt man das 3-amino-benzoesäure Natrium in wäßr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Dimethylsulfat, so erhält man 3-Methylamino-benzoesäure und 3-Dimethylamino-benzoesäure (S. 392) (CUMM.). Geschwindigkeit der Veresterung von 3-Amino-benzoesäure durch äthylalkoholische Salzsäure: KAILAN, *M.* 27, 1007. BISCHOFF, REINFELD, *B.* 36, 51 erhielten aus 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure, gelöst in Alkohol, und 1 Mol.-Gew. wäßr. Formaldehydlösung Gemische von N,N'-Methylen-bis-[3-amino-benzoesäure] und 3-Methylenamino-benzoesäure, die nicht getrennt werden konnten. Aus 3-Amino-benzoesäure und Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in siedendem Eisessig entsteht polymere 3-Methylenamino-benzoesäure (S. 394) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* 41, 1573). 3-Amino-benzoesäure, gelöst in 1 Mol.-Gew. Salzsäure, gibt mit Cyankalium und Formaldehyd 3-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure (S. 408) (HOUBEN, ARNOLD, *B.* 41, 1573). Beim Vermischen von 3-Amino-benzoesäure und Acetaldehyd in verd. wäßr. Lösung entsteht 3-Äthylidenamino-benzoesäure (S. 394) (SCHIFF, *G.* 11, 453; *A.* 210, 117). Mit Chloral in siedendem Benzol entsteht N,N'-[ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzoesäure] (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 939). 3-Amino-benzoesäure gibt, in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd geschüttelt, 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzylamino]-benzoesäure (S. 394) und 3-Benzalaminobenzoesäure (S. 395) (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3521). Beim Schütteln einer mit  $SO_2$  gesättigten wäßr. Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Benzaldehyd entsteht eine Verb.  $C_{14}H_{10}O_6NS$  (S. 394) (SCHIFF, *G.* 11, 459; *A.* 210, 124). Beim Erhitzen der 3-Amino-benzoesäure mit Eisessig auf 160° oder ihres Zinksalzes mit Acetylchlorid auf 100° entsteht 3-Acetamino-benzoesäure (FOSTER, *Soc.* 13, 235; *A.* 117, 165). Diese entsteht auch beim Behandeln des Natriumsalzes in wäßr. Lösung mit Acetanhydrid (ODDO, MANUELLI, *G.* 26 II, 484) sowie aus 3-Amino-benzoesäure beim Vermischen mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, *B.* 35, 113) oder durch Verschmelzen mit Acetamid oder Erhitzen mit Essigester auf 150° (PELLIZZARI, *G.* 13, 557; *A.* 232, 148). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Chloressigsäure und Soda in wäßr. Lösung entsteht eine bei 210–212° schmelzende Verbindung (MAUTHNER, SUIDA, *M.* 11, 382). 3-Amino-benzoesäure gibt mit 2-chlor-benzoesäurem Kalium und wasserfreier Soda in siedendem Amylalkohol bei Gegenwart von etwas Kupferpulver Diphenylamin-dicarbon-säure-(2,3') (S. 409) (ULLMANN, *A.* 355, 355). Beim Erhitzen von 7 Tln. 3-Amino-benzoesäure mit 6 Tln. wasserfreier Oxalsäure auf 150–155° entsteht [3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure (S. 398) (SCHIFF, *G.* 15, 544; *A.* 232, 142; vgl. GRIESS, *B.* 18, 2412 Anm.). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Oxalester und Alkohol entsteht [3-Carboxy-phenyl]-oxamid-säureäthylester (S. 398) (SCHIFF, *G.* 14, 227; *A.* 232, 131). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Oxamäthan  $H_2N \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  entsteht das Ammoniumsalz des [3-Carboxy-phenyl]-oxamids (S. 398) (SCHIFF, *G.* 15, 537; *A.* 232, 133). Beim Einleiten von Dicyan (Bd. II, S. 549) in eine wäßrige Lösung von 3-Amino-benzoesäure werden Oxalsäure-bis-[[3-carboxy-phenyl]-amidin]  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(NH) \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (S. 399) und [3-Carboxy-phenyl]-cyanformamidin  $NC \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (S. 399) gefällt; leitet man Dicyan in eine alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure, so entstehen Oxalsäure-bis-[[3-carboxy-phenyl]-amidin], N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin  $HN \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$  (S. 405) und O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) (GRIESS, *B.* 11, 1987; 16, 336 Anm.). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Malonester auf 165–170° entsteht N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malonamid (S. 400) (v. POLLACK, *M.* 26, 327, 330). Beim Kochen dieser Komponenten mit Alkohol entsteht außerdem N-[3-Carboxy-phenyl]-malonamidsäureäthylester (S. 400) (SCHIFF, *G.* 15, 546; *A.* 232, 144). 3-Amino-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit Citraconsäure in wäßr. Lösung N-[3-Carboxy-phenyl]-citraconsäureimid (Syst. No. 3202) (MICHAEL, PALMER, *B.* 19, 1390; *Am.* 9, 201). Bei Einw. von 3-Amino-benzoesäure auf Phthalsäurediäthylester entstehen 3-Phthalimido-benzoesäure (Syst. No. 3214) und deren Äthylester (PELLIZZARI, *G.* 15, 554; *B.* 18, 216). Beim Schmelzen von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) entsteht 3-Phthalimido-benzoesäure (GABRIEL, *B.* 11, 2262; PRUTTI, *G.* 13, 329)<sup>1)</sup>. Diese entsteht auch beim Erhitzen mit Phthalimid (Syst. No. 3207) auf 200° oder mit N-Phenyl-phthalimid auf 180° (PRUTTI, *G.* 13, 334, 335; *B.* 16, 1320). Bindung von Kohlendioxyd durch 3-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 432. Beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) entsteht [3-Carboxy-phenyl]-urethan (S. 402) (GRIESS, *B.* 9, 797). Das salzsaure oder schwefelsaure Salz der 3-Amino-benzoesäure liefert mit Kaliumcyanat in wäßr. Lösung 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) (MENSCHUTKIN, *Ж.* 1, 39; *A.* 153, 84). Beim Einleiten von Phosgen in die benzolische Suspension der 3-Amino-benzoesäure entsteht N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (SARAUW, *B.* 15, 44). Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) gibt mit der freien 3-Amino-benzoesäure bei 100° (KÜHN, *B.* 17, 2882) oder beim Schütteln mit der wäßr. Lösung des Natriumsalzes (PAAL, *B.* 27, 979) 3-[ $\omega$ -Phenyl-

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von TINGLE, BRENTON, *Am. Soc.* 32, 115.



ureido]-benzoesäure (S. 403). Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in die kalte alkoholische Lösung der 3-Amino-benzoesäure entsteht 3-Cyanamino-benzoesäure (S. 404), beim Einleiten von Chlorcyan in geschmolzene 3-Amino-benzoesäure entsteht neben Zersetzungsprodukten der 3-Cyanamino-benzoesäure auch N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (I. TRAUBE, B. 15, 2413, 2417). Beim Verschmelzen von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff entsteht 3-Ureido-benzoesäure, die teilweise in N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff übergeht (GRIESS, B. 2, 47; J. pr. [2] 4, 292); beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 130° entsteht fast quantitativ N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (I. TRAUBE, B. 15, 2428). Bei längerem Stehen einer mit 1 Mol.-Gew. Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten alkoholischen Lösung von 3-Amino-benzoesäure entsteht [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (S. 404) (GRIESS, B. 7, 575; 8, 323). Aus schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure und Rhodankalium (Bd. III, S. 150) in wenig Wasser erhält man das rhodanwasserstoffsäure Salz, das sich durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Abdampfen in 3-Thioureido-benzoesäure (S. 405) überführen läßt (ARZBUNI, B. 4, 407). Beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure mit Thiophosgen auf 100° entstehen N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) und wenig 3-Carboxy-phenylsenföl (S. 408) (RATHEKE, SCHÄFER, A. 169, 101). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Thioharnstoff auf 130° entsteht N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (RATHEKE, SCHÄFER, A. 169, 103). Dieser entsteht auch aus 3-Amino-benzoesäure mit Schwefelkohlenstoff in alkoh. Lösung (MERZ, WEITH, B. 3, 812; GRIESS, A. 172, 171). Beim Erhitzen gleicher Teile 3-Amino-benzoesäure und Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) im Druckrohr auf 100° entsteht neben N,N'-Diphenyl-thioharnstoff 3-[ω-Phenyl-thioureido]-benzoesäure (F: 260—262°) (ASCHAN, B. 17, 428). Beim Erhitzen von 4 Tln. 3-Amino-benzoesäure mit 3 Tln. krystallisierte Äpfelsäure auf 140—150° entsteht neben etwas Fumarsäure N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malamid (S. 409) (SCHIFF, G. 16, 37; A. 232, 166). 3-Amino-benzoesäure liefert beim Erhitzen mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Weinsäure auf 150—160° neben anderen Produkten N-[3-Carboxy-phenyl]-tartramsäure (S. 409) und N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-tartramid (S. 409) (SCHIFF, G. 16, 28; A. 232, 157). Einw. von Glyoxylsäure auf 3-Amino-benzoesäure: BÖTTINGER, Ar. 233, 208. Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit dem gleichen Gewicht Acetessigester und 2 Tln. Alkohol entsteht Acetessigsäureäthylester-[3-carboxy-anil] (S. 410); beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Acetessigester ohne Solvens entsteht jedoch 3-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure (S. 410) (PELLIZZARI, R. A. L. [4] 6 II, 332, 334; G. 21 I, 341, 343). 3-Amino-benzoesäure kondensiert sich in essigsaurer Lösung mit Diacetonitril (Bd. III, S. 660) zu Acetessigsäurenitril-[3-carboxy-anil] (v. MEYER, J. pr. [2] 78, 503). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Benzaldehyd, Brenztraubensäure und Alkohol entsteht N-[3-Carboxy-phenyl]-β-[3-carboxy-phenylimino]-α'-phenyl-α-pyrrolidon



Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Anilin wird 3-Amino-benzoesäure-anilid gebildet (PIUTTI, G. 13, 337; B. 16, 1324).

Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) in eine wäBr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäurem Anilin entsteht das 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-pentanon-(2) (S. 395) (SCHIFF, G. 17, 338; A. 239, 361; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 36, 3624). Einw. von Phthalsäureanhydrid auf 3-Amino-benzoesäure s. S. 386. 3-Amino-benzoesäure verbindet sich mit Isatin (Syst. No. 3206) in siedendem Alkohol zu Isatin-β-[3-carboxy-anil]  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3206) (SCHIFF, G. 11, 457; A. 210, 121). Einw. von Phthalimid auf 3-Amino-benzoesäure s. S. 386. Kondensation von 3-Amino-benzoesäure mit Gallocyaninfarbstoffen: Höchster Farb., D. R. P. 166679; C. 1906 I, 620.

**Biochemisches Verhalten.** Giftwirkung der 3-Amino-benzoesäure: HILDEBRANDT, B. Ph. P. 3, 371. 3-Amino-benzoesäure geht im Organismus des Menschen, Hundes und Kaninchens zum Teil in 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) über (SALKOWSKI, H. 7, 94, 113; R. COHN, B. 25, 2462; H. 17, 292); manchmal tritt auch 3-Amino-hippursäure (S. 390) im Harn auf (SALK.).

**Verwendung.** 3-Amino-benzoesäure findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen; vgl. darüber: Soc. St. Denis, D. R. P. 29991; *Frül.* 1, 539; BAYER & Co., D. R. P. 58271, 59081, 60494, 60500, 63104, 68529, 69445, 74198, 74516, 78493, 86314; *Frül.* 3, 614, 617, 620, 622, 624, 776, 778, 779; 4, 793, 795; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 76127; *Frül.* 3, 746.

**Farbreaktionen:** OCHSNER DE CONINCK, C. r. 114, 1275; *Bl.* [3] 7, 681.

**Salze.**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N} + \text{NH}_3 \cdot \text{OH}$ . Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Alkohol (SEBASTIAN, ZK. 81, 381; C. 1899 II, 32). —  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}$  (bei 100°). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (Vorr. A. 99. 102). —  $\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N})_2$ . Grünes, sehr schwer lösliches Pulver (HÜBNER,



BIEDERMANN, A. 147, 262). —  $AgC_7H_5O_2N + H_2O$ . Nadeln (COHN, H. 17, 290). Fast unlöslich in kaltem Wasser (CHANCELL, *O. r.* 28, 423; J. 1849, 360). —  $Mg(C_7H_5O_2N)_2 + 7 H_2O$ . Sechseckige durchsichtige Säulen (VOIT). —  $Ca(C_7H_5O_2N)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln oder Tafeln. In Wasser äußerst leicht löslich (HÜ., Br., A. 147, 269). —  $Sr(C_7H_5O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Prismen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (VOIT). —  $Ba(C_7H_5O_2N)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln (COHN, H. 17, 290). —  $Ba(C_7H_5O_2N)_2 + 4 H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in starkem Alkohol (HÜ., Br.). —  $Zn(C_7H_5O_2N)_2$  (bei 100°). Körniger Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Eisessig (FOSTER, Soc. 13, 236; A. 117, 166). —  $Pb(C_7H_5O_2N)_2$ . Schwer lösliche Nadeln oder Blätter (HÜ., Br.). —  $C_7H_5O_2N + HCl$ . Prismen. Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol (CAHOUES, A. ch. [3] 53, 324; A. 109, 12). —  $C_7H_5O_2N + HBr$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (Ca.). —  $2 C_7H_5O_2N + H_2SO_4 + H_2O$  (vgl. auch HAND, A. 234, 152). Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und kaltem Wasser, leicht in kochendem; schmilzt bei 225° und wasserfrei bei 230° (HÜBNER, BIEDERMANN, A. 147, 263, 267, 270). Schmeckt süß (GERLAND, A. 98, 151). —  $C_7H_5O_2N + HNO_3$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (GERLAND). —  $C_7H_5O_2N + H_3PO_4$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (HARBORDT, A. 123, 290). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; wird beim Kochen mit Wasser nicht zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, Ch. Z. 25, 262). — Oxalat  $2 C_7H_5O_2N + C_2H_2O_4$ . F: 246° (ANSELMINO, O. 1906 I, 753). —  $C_7H_5O_2N + HCl + SnCl_4$ . Kristallblätter. Leicht löslich in Wasser (WILBRAND, BEILSTEIN, A. 128, 265). —  $2 C_7H_5O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln (Ca.).

„m-Aminobenzoid“  $(C_7H_5ON)_2$  (?) =  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \cdot NH \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C_6H_4$  (?). B. Entsteht neben „Poly-m-aminobenzoid“ beim Erhitzen von m-Amino-benzoesäure-anilid (S. 390) mit Anilin auf 200°; beim Auskochen des Produktes mit Alkohol geht „m-Aminobenzoid“ in Lösung, während „Poly-m-aminobenzoid“ ungelöst bleibt (PIUTTI, G. 13, 340; B. 16, 1321). — Warzen. Schmilzt gegen 225°. Etwas löslich in Benzol, Chloroform, Äther. — Wird von  $NH_3$  oder Anilin, auch bei hoher Temperatur, nicht angegriffen. Spaltet sich beim Erwärmen mit starker Kalilauge unter Bildung von 3-Amino-benzoesäure.

„Poly-m-aminobenzoid“  $(C_7H_5ON)_x$ . B. Siehe oben bei „m-Aminobenzoid“. — Amorphes Pulver, unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln; löslich in konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser fällbar; verhält sich gegen Ammoniak, Anilin oder Kalilauge wie „m-Aminobenzoid“ (PIUTTI, G. 13, 340; B. 16, 1322).

Verbindung  $(C_7H_5O_2N)_x$ . B. Entsteht neben dem Phosphat der 3-Amino-benzoesäure, wenn man diese mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das Produkt mit Wasser auskocht (HARBORDT, A. 123, 291). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien. —  $AgC_{14}H_9O_4N_2$ . —  $Ba(C_{23}H_{19}O_8N_4)_2$ .

Säure  $C_9H_{10}O_2$  [vielleicht 5-Oxy-2-äthyl-benzoesäure  $HO \cdot C_6H_4(C_2H_5) \cdot CO_2H$ ]. B. Neben 3-Amino-hexahydrobenzoesäure (S. 301) bei der Behandlung von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium und Äthylalkohol (BAUER, EINHORN, A. 319, 342). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Äthylacetat, Chloroform und Eisessig, schwer in Wasser und Benzol, unlöslich in Gasolin.

Methylester der Säure  $C_9H_{10}O_2$  (s. o.)  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5O_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Sättigen einer Lösung der Säure  $C_9H_{10}O_2$  in Methylalkohol mit  $HCl$  (B., El., A. 319, 343). — Tafeln (aus Gasolin). F: 71°. — Löslich in verd. Natronlauge und aus der Lösung durch  $CO_2$  fällbar.

Äthylester der Säure  $C_9H_{10}O_2$  (s. o.)  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5O_2 \cdot C_2H_5$ . Haarförmige Kristalle (aus Gasolin). F: 96° (B., El., A. 319, 343).

Acetylderivat der Säure  $C_9H_{10}O_2$  (s. o.)  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5O_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus der Säure  $C_9H_{10}O_2$  und Acetanhydrid bei Gegenwart konz. Schwefelsäure (B., El., A. 319, 344). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°. Löslich in Sodalösung.

Benzoylderivat der Säure  $C_9H_{10}O_2$  (s. o.)  $C_{16}H_{14}O_4 = C_6H_5O_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus der Säure  $C_9H_{10}O_2$  und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natronlauge (B., El., A. 319, 344). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 177°. Leicht löslich in Chloroform und Äther, sowie in verd. Sodalösung.

Säure  $C_{11}H_{16}O_2$  [vielleicht 5-Oxy-2-isoamyl-benzoesäure  $HO \cdot C_6H_4(C_4H_9) \cdot CO_2H$ ]. B. Bei der Behandlung von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium und Isoamylalkohol, als Nebenprodukt (BAUER, EINHORN, A. 319, 340). — Schuppen (aus Benzol). F: 177°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Äthylacetat.

Äthylester  $C_{14}H_{20}O_4 = C_{12}H_{18}O_4 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Sättigen einer Lösung der Säure  $C_{12}H_{16}O_4$  in der 10fachen Menge Alkohol mit HCl (B., *Er.*, A. 319, 340). — Haarförmige Krystalle (aus Gasolin). F: 75°. Löslich in Natronlauge, daraus durch Kohlendioxyd fällbar.

*Funktionelle Derivate der 3-Amino-benzoesäure.*

*1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.*

**3-Amino-benzoesäure-methylester**  $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 378) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (CHANCEL, *C. r.* 30, 753; J. 1850, 419; CAHOURS, *A. ch.* [3] 53, 331; A. 109, 16). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 3-Amino-benzoesäure in Methylalkohol (FREUNDLER, *Bl.* [4] 1, 220 Anm.; vgl. CUMMING, *C.* 1906 II, 1007). — Krystalle. F: 36—38°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroin und Petroläther (AUWERS, *ULRIKH*, A. 332, 196 Anm.). Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $43,6 \times 10^{-12}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* 1906 II, 1007; *Ph. Ch.* 57, 592, 599). —  $C_9H_9O_2N + HCl$ . Krystalle. F: 201—202° (Zers.) (Cu., *C.* 1906 II, 1007).

**3-Amino-benzoesäure-äthylester**  $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 378) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (CHANCEL, *C. r.* 30, 752; J. 1850, 418; CAHOURS, *A. ch.* [3] 53, 327; A. 109, 14). Durch Sättigen der heißen alkoholischen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Chlorwasserstoff (H. SCHIFF, *A.* 201, 366 Anm.; MÜLLER, *B.* 19, 1494). — Öl. Kp: 294° (M.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (Ca.), schwer in Wasser (Ca.; BAUER, *EINHORN*, A. 319, 338). —  $C_9H_{11}O_2N + HCl$  (Ca.; M.). F: 185° (M.). —  $C_9H_{11}O_2N + HNO_3$ . Prismen (Ca.). — Pikrat. Citronengelbe Körner (aus Alkohol). F: 169° (B., *Er.*). —  $C_9H_{11}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$  (Ca.).

**3-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester**  $C_9H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Cl$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure durch Veresterung mit Glykolphchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (Höchstler Farbw., D. R. P. 170587; *C.* 1906 II, 471). Durch Reduktion des nicht näher beschriebenen 3-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-esters (H. F.). — Gibt beim Erhitzen mit Diäthylamin 3-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (s. u.).

**3-Amino-benzoesäure- $[d$ -amyl]-ester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von 3-Amino-benzoesäure in linksdrehendem Amylalkohol (vgl. Bd. I, S. 385) (GUYE, *BABEL*, *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] 7, 31). — Kp<sub>25</sub>: 184—187°;  $D_{20}^{25}$ : 1,051;  $n_D^{20}$ : 1,5351 (G., B., *Arch. Sc. phys. nat. Genève* [4] 7, 32; *C.* 1899 I, 467). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf optisch reinen Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{25}$ : +6,46°;  $[\alpha]_D^{25}$ : +5,61° (G., *Bl.* [3] 25, 550).

**3-Amino-benzoesäure- $[2$ -methoxy-4-allyl-phenyl]-ester**. Eugenol- $[3$ -amino-benzoesäure- $[3$ -nitro-benzoesäure] (Bd. IX, S. 380) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in siedendem Alkohol oder mit Zinn und Essigsäure bei 50—60° (RIEDEL, D. R. P. 189333; *C.* 1908 I, 185). — Prismen (aus Methylalkohol oder Äther-Ligroin). F: 72—73°. — Hydrochlorid. Schuppen (aus Alkohol-Äther). F: 160—162°. Wird durch Wasser zerlegt.

**3-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{17}H_{25}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew.  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282), gelöst in Benzol, mit 2 Mol.-Gew. 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) und Reduktion des entstandenen 3-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -diäthylamino-äthyl]-esters mit Zinn und Salzsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 170587; *C.* 1906 II, 471). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure-methylester (s. o.) mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (H. F., D. R. P. 170587). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester (s. o.) mit Diäthylamin auf 100—120° (H. F., D. R. P. 170587). Aus Azobenzol-dicarbonensäure-(3,3')-bis- $[(\beta$ -diäthylamino-äthyl)-ester] (Syst. No. 2139) durch reduktive Spaltung (H. F., D. R. P. 172301; *C.* 1906 II, 472). — Krystalle (aus Ligroin). F: 45—47°. — Hydrochlorid. Prismen (aus Alkohol). F: 118—120°.

**$[3$ -Amino-benzoesäure]-anhydrid**  $C_{14}H_{13}O_5N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2O$ . Zur Konstitution vgl. MICHAELIS, SIEBERT, A. 274, 248. — B. Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure im trocknen Chlorwasserstoffstrom auf 200° (HARBORDT, A. 123, 289). Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure und Thionylchlorid in Benzol auf dem Wasserbade (MICHAELIS, SIEBERT, A. 274, 247). Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf 3-Amino-benzoesäure in Abwesenheit eines Lösungsmittels (MICHAELIS, v. AREND, A. 326, 241). — Graues Pulver.

Unlöslich in Wasser; unlöslich in konz. Salzsäure (H.; M., S.) und Salpetersäure (M., S.). Löslich in konz. Schwefelsäure, daraus durch Wasser fällbar (H.; M., S.). Löst sich in konz. Kalilauge erst bei längerem Erhitzen (M., S.).

**3-Amino-benzamid**  $C_7H_7ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von wäbr. Schwefelammonium auf eine siedend heiße wäßrige Lösung von 3-Nitro-benzamid (Bd. IX, S. 381) (CHANDEL, *C. r.* 28, 293; A. 72, 276; J. 1849, 358). — Krystallisiert aus Wasser mit 1. Mol. Wasser (CH.). Die wasserhaltigen Krystalle sind monoklin prismatisch (SCHULZE, A. 251, 158; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 527). Sie schmelzen bei 75° (BEILSTEIN, REICHENBACH, A. 132, 142), 78–79° (SCHU.). Wird bei 100–120° wasserfrei (CH.; B., REICH.). Die wasserfreie Verbindung schmilzt oberhalb 100° (CH.). Löslich in Wasser, Alkohol und Äther (CH.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* 21, 321, durch Barytwasser: REID, *Am.* 24, 407. — Leitet man über wasserfreies 3-Amino-benzamid trocknen Chlorwasserstoff zunächst bei gewöhnlicher Temperatur und dann bei höherer, allmählich bis auf 290° gesteigerter Temperatur, so erhält man neben Salmiak 3,3'-Diamino-dibenzamid (S. 391) (SCHU.). Einwirkung von Hypobromit auf 3-Amino-benzamid: FOLIN, *Am.* 19, 334. Gibt in alkoh. Lösung mit salpetriger Säure die Diazoaminoverbindung  $H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$  (Syst. No. 2236) (SCHU.). Gibt mit Salicylaldehyd in wäbr. Lösung 3-Salicylalamino-benzamid (S. 395) (SCHIFF, A. 218, 187). Liefert mit Isatin in siedender alkoholischer Lösung Isatin-β-[3-aminoformyl-anil]  $C_6H_4 \cdot \begin{matrix} \text{C}(\text{N} \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2) \\ \text{NH} \end{matrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3206) (SCHIFF). —  $C_7H_7ON_2 + HCl$ . Nadeln (CH.). —  $C_7H_7ON_2 + HNO_3$ . Krystallkrusten, wenig löslich in Wasser (CH.). —  $C_7H_7ON_2 + AgNO_3$ . Nadeln (CH.). —  $2 C_7H_7ON_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Nadeln (CH.).

**3-Amino-benzoesäure-anilid**  $C_{12}H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Nitro-benzoesäure-anilid (Bd. XII, S. 267) mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung (ENGLER, VOLKHAUSEN, B. 8, 35). Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Anilin (PIUTTI, G. 18, 337; B. 16, 1321). — Nadeln (aus Wasser). F: 114° (E., V.), 129° (P.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem (E., V.; P.). — Gibt beim Erhitzen mit Anilin auf ca. 200° die Verbindungen  $(C_7H_5ON)_2$  und  $(C_7H_5ON)_x$  (S. 388). —  $C_{12}H_{11}ON_2 + HCl$ . Nadeln (E., V.; P.). —  $2 C_{12}H_{11}ON_2 + H_2SO_4$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (E., V.).

**[3-Amino-benzoyl]-harnstoff**  $C_8H_7O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von [3-Nitro-benzoyl]-harnstoff (Bd. IX, S. 382) mit wäbr. Schwefelammonium (GARRES, B. 8, 222). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser oder Alkohol, fast gar nicht in Äther. Löst sich in Kalilauge und wird daraus durch  $CO_2$  gefällt. — Verwandelt sich bei 200° unter Ammoniakentwicklung in eine neutrale, unlösliche Substanz. Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser zunächst in  $NH_3$  und 3-Ureido-benzoesäure  $H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot H$  (S. 402) und dann in Kohlendioxyd, Ammoniak und 3-Amino-benzoesäure. Wird von heißer Salzsäure in 3-Amino-benzoesäure und Harnstoff zerlegt. Gibt mit Quecksilberchlorid eine weiße Fällung. —  $C_8H_7O_2N_2 + HCl + H_2O$ . Nadeln. —  $2 C_8H_7O_2N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ .

**3-Amino-benzaminoessigsäure, 3-Amino-hippursäure**  $C_9H_9O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 3-Nitro-hippursäure (Bd. IX, S. 383) in Schwefelammonium (SCHWANKET, A. 112, 70). Findet sich bisweilen im Harn nach Verfütterung von 3-Amino-benzoesäure (SALKOWSKI, H. 7, 94, 113). — Blättchen oder Nadelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 194° (CONRAD, *J. pr.* [2] 15, 258). Verbindet sich mit Mineralsäuren; das salzsaure Salz verliert aber beim Stehen an der Luft oder über Schwefelsäure einen Teil der Säure (SCH.). — Läßt sich diazotieren und durch Verkochen des Sulfats der Diazoniumverbindung in 3-Oxy-hippursäure (Bd. X, S. 141) überführen (GARRES, B. 1, 190; Co.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Glykokoll (Bd. IV, 333) und 3-Amino-benzoesäure (Co.; SA.).

**3-Amino-benzoesäure-[3-amino-anilid], N-[3-Amino-benzoyl]-m-phenylen-diamin**  $C_{12}H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ . B. Beim Behandeln von 3-Nitro-benzoesäure-[3-nitro-anilid] (Bd. XII, S. 704) mit alkoh. Schwefelammonium (HUGH, B. 7, 1268). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). F: 129°.

**3-Amino-benzoesäure-[2,4-diamino-anilid], 2,4-Diamino-1-[3-amino-benzamino]-benzol**  $C_{12}H_{10}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-benzoesäure-[2,4-dinitro-anilid] (Bd. XII, S. 754), welches aus Benzanilid (Bd. XII, S. 262) durch Nitrierung mit einem Gemisch von starker Salpetersäure und Schwefelsäuremonohydrat entsteht (Höchstes Farbw., D. R. P. 68237; *Frdl.* 3, 711). — Nadeln (aus Wasser).

F: 185°. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. — Verwendung für Azofarbstoffe: KALLE & Co., D. R. P. 77804; *Frdl.* 4, 708.

**3,3'-Diamino-dibenzamid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO)_2NH$ . B. Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoff über entwässertes 3-Amino-benzamid (S. 390), zuletzt bei 290° (SCHULZE, A. 251, 160). — Krystallpulver. Schmilzt oberhalb 300°. Löst sich nur in konz. Mineralsäuren. — Wird beim Erwärmen mit konz. Natronlauge oder beim Erhitzen mit Salzsäure im Druckrohr auf 200° in Ammoniak und 3-Amino-benzoesäure zerlegt.

**3-Amino-benzonitril**  $C_7H_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 385) mit Zink und alkoh. Salzsäure (A. W. HOFMANN, B. 1, 196), mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, B. 7, 1321), mit einer Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 469). Bei der trocknen Destillation von Oxalsäurebis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] [ $-C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ ], (S. 399) neben Wasser,  $CO_2$ ,  $NH_3$  und Ammoniumcyanid (GRIESS, B. 1, 191). Bei der Destillation von 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) in Gegenwart von Phosphorpentoxyd (GRIESS, B. 8, 861). — Nadeln (aus verd. Alkohol oder aus Tetrachlorkohlenstoff). F: 52° (A. W. H.), 53° (Gr.), 53–53,5° (korr.) (Bo., Be.). Destilliert unzersetzt bei 288–290° (A. W. H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (Gr.), Chloroform, Essigester, Aceton, leicht in heißem Schwefelkohlenstoff (Bo., Be.), ziemlich löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (Gr.). — Wird durch Essigsäure und Eisenfeile in Ammoniak und Benzonitril (Bd. IX, S. 275) zerlegt (A. W. H.). Liefert mit  $(NH_4)_2S$  3-Amino-thiobenzamid (S. 418) (A. W. H.). —  $C_7H_6N_2 + HCl$ . Prismen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol (Gr.), unlöslich in Äther, Essigester, Benzol (Bo., Be.). —  $2C_7H_6N_2 + AgNO_3$ . Blättchen (Gr.). —  $2C_7H_6N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Nadeln (A. W. H.), gelbe Tafeln, ziemlich leicht löslich in Wasser (Gr.).

**3-Amino-benzamidin**  $C_7H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH_2$ . B. Bei allmählichem Eintragen von salzsaurem 3-Nitro-benzamidin (Bd. IX, S. 386) in die Lösung von Zinnchlorür in heißer, konzentrierter Salzsäure (PINNER, B. 28, 468). — Gelbbraunes Öl. — Mit Acetessigester entsteht 6-Oxo-4-methyl-2-[3-amino-phenyl]-pyrimidindihydrid (Syst. No. 3774). —  $C_7H_8N_2 + 2HCl + H_2O$ . Prismen. Schmilzt bei 260° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aceton, unlöslich in Äther. —  $C_7H_8N_2 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Prismen oder Nadeln. Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**3-Amino-benzamidoxim**  $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2):N \cdot OH$ . B. Beim Schütteln von 10 g 3-Nitro-benzamidoxim (Bd. IX, S. 387) mit der Lösung von 37 g krystallisiertem Zinnchlorür in 250 ccm konz. Salzsäure (SCHÖFF, B. 18, 2472). — Langsam krystallinisch erstarrendes Öl. Löslich in Wasser und Äther. —  $C_7H_8ON_2 + 2HCl$ . Prismen. Wird aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällt.

**3-Amino-benzhydrazid, 3-Amino-benzoylhydrazin**  $C_7H_8ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Bei mehrstündigem Kochen von 3-Amino-benzoesäure-äthylester (S. 389) mit Hydrazinhydrat (STRUVE, RADENHAUSEN, *J. pr.* [2] 52, 241). — Krystalle (aus Chloroform). F: 77°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Mit Benzoldiazoniumsulfat entsteht 3-Amino-benzazid (s. u.). —  $C_7H_8ON_2 + 2HCl$ . Krystalle. F: 265°.

**3-Amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[3-amino-benzoylhydrazon]**  $C_{14}H_{12}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Amino-benzhydrazid (s. o.), gelöst in Wasser, und Benzaldehyd (STR., RA., *J. pr.* [2] 52, 242). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 180°.

**3-Amino-benzazid**  $C_7H_6ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot N_3$ . B. Aus 3-Amino-benzhydrazid (s. o.), gelöst in Wasser, und Benzoldiazoniumsulfatlösung (STR., RA., *J. pr.* [2] 52, 242). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 85°. Leicht löslich in Äther.

2. Derivate der 3-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen, Oxo-Verbindungen, Mono- und Dicarbonsäuren.

**3-Methylamino-benzoesäure**  $C_7H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und Methyljodid durch Erhitzen auf 100° im geschlossenen Rohr (CUMMING, C. 1906 II, 1007). Beim Kochen von 3-[Methylguanidino]-benzoesäure (S. 408) mit Barytwasser (GRIESS, B. 8, 325). — Krystalle (aus Wasser). F: 147°; sehr leicht löslich in Alkohol,

Chloroform und Aceton in der Hitze, etwas löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin; löslich in verd. Mineralsäuren (C.). Ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°:  $k_1: 8 \times 10^{-6}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung);  $k_2: \text{ca. } 1,2 \times 10^{-11}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren bzw. jodwasserstoffsäuren Salzes) (C., *C.* 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 592, 599). —  $C_6H_4O_2N + HCl$ . Sechseckige Blättchen (G.). —  $C_6H_4O_2N + HI$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 215° (Zers.); löslich in heißem Wasser und Alkohol (C.).

**Methylester**  $C_6H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine kochende methylalkoholische Lösung von 3-Methylamino-benzoesäure (CUMMING, *C.* 1906 II, 1007). — Krystalle. F: 72°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther. —  $C_6H_{11}O_2N + HCl$ . Krystalle. Wird beim Waschen mit Wasser dissoziiert. Gibt schon beim Stehen an der Luft Chlorwasserstoff ab.

**3-Dimethylamino-benzoesäure**  $C_6H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Der Methylester (s. u.) entsteht beim Erhitzen von Trimethyl-m-benzbetain (s. u.) bis zum Schmelzen; man verseift den Methylester durch Kochen mit starken Säuren oder mit alkoh. Kali (GRIESS, *B.* 6, 587). Aus 3-Amino-benzoesäure in alkal. Lösung durch wiederholte Behandlung mit Dimethylsulfat (CUMMING, *C.* 1906 II, 1007). — Nadeln. Triklin (ZINGEL, *J.* 1885, 1454). F: 151°; schwer löslich in heißem Wasser (G.). 3-Dimethylamino-benzoesäure ist ein amphoterer Elektrolyt; Dissoziationskonstanten bei 25°:  $k_1: 8 \times 10^{-6}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung);  $k_2: 1,94 \times 10^{-11}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat durch das salzsaure Salz) (C., *C.* 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 595, 599). Über die Abspaltung der Methylgruppen durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure (D: 1,70) vgl. GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 858, 870.

**Methylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Flüssigkeit. Kp: 270°; schwerer als Wasser und darin unlöslich; löslich in Säuren (GRIESS, *B.* 6, 587). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7,3 \times 10^{-11}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (CUMMING, *C.* 1906 II, 1008; *Ph. Ch.* 57, 596, 599). Reagiert mit Methyljodid bei Zimmertemperatur im Gegensatz zu 2-Dimethylamino-benzoesäure-methylester sofort unter Bildung von 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester-jodmethylat (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 411). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Krystallinisch. F: 175–177° (C.). —  $C_{10}H_{13}O_2N + H_2SO_4$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser; schwer löslich in verd. Schwefelsäure (G.). —  $2C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (G.).

[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester  $C_{12}H_{21}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Kondensation von 3-Dimethylamino-benzoesäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) in Toluollösung bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid unter Erwärmung auf 120° (Höchster Farbw., D. R. P. 172447; *C.* 1906 II, 472). — Schwer fest werdendes Öl. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 187°.

**3-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-m-benzbetains**  $C_{10}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man fügt zu der Lösung von 3-Amino-benzoesäure in 50%igem Methylalkohol 3 Mol.-Gew. Methyljodid und 1 Mol.-Gew. KOH, läßt die Lösung einige Tage stehen, während deren man, sobald die Lösung sauer reagiert, Kalilauge hinzugibt, bis 3 Mol.-Gew. Kalilauge verbraucht sind. Die Lösung wird dann zur Entfernung des größten Teiles des Methylalkohols genügend eingedampft, zur Fällung etwa gebildeter Mono- oder Dimethylamino-benzoesäure mit etwas Essigsäure versetzt, filtriert und aus dem Filtrat durch Salzsäure 3-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat ausgefällt (CUMMING, *Proceed. Roy. Soc. London, ser. A.* 78, 108; vgl. GRIESS, *B.* 6, 586). Das Chlorid (3-Dimethylamino-benzoesäure-chlormethylat) entsteht aus Trimethyl-m-benzbetain (s. u.) und konz. Salzsäure (C.). — Salze.  $C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl$ . Krystalle (aus Alkohol). Nicht zerfließlich; F: 192°; mäßig löslich in Wasser, kaum löslich in konz. Salzsäure (C.). —  $C_{10}H_{14}O_2N \cdot I$ . Krystalle (aus Wasser). F: 180° (C.). —  $C_{10}H_{14}O_2N \cdot I + H_2O$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser (G.). —  $2C_{10}H_{14}O_2N \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$ . Gelbe Prismen. Schwer löslich in Wasser (G.).

**Anhydrid, 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-m-benzbetain**  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$ . B. Aus 3-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat mit feuchtem Silberoxyd (CUMMING, *Proceed. Roy. Soc. London, ser. A.* 78, 109) oder Bleihydroxyd (GRIESS, *B.* 6, 586; C.). — Nadeln mit 1  $H_2O$ ; zerfließt an der Luft; wird bei 105° wasserfrei (G.). Schmilzt wasserfrei bei 236,5–238° und geht dabei in 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester über; bei lang andauerndem Erwärmen findet diese Umwandlung schon bei 220° statt (WILLSTÄTTER, *B.* 35, 595 Anm.; vgl. G.). Sehr leicht löslich in Alkohol,



unlöslich in Äther (G.). Basische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,4 \times 10^{-11}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels einer Lösung von 1 Mol.-Gew. Trimethyl-m-benzbetain in 1 Mol.-Gew. Salzsäure) (C., C. 1908 II, 1008; Ph. Ch. 57, 597, 599). Zerfällt in wäBr. Lösung bei der Einw. von Natriumamalgam unter Bildung von Trimethylamin und  $\Delta^{1,3}$ -Dihydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 81) (W., KAHN, B. 37, 1858). — Schmeckt stark bitter (G.).

[3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester]-jodmethylat  $C_{11}H_{15}O_2NI = (CH_3)_2NI \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methyljodid auf 3-Dimethylamino-benzoesäure-methylester bei Zimmertemperatur (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 411). — Nadeln. F:  $220-221^\circ$  (Zers.). Leicht löslich in warmem Wasser.

3-Äthylamino-benzoesäure  $C_8H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben 3-Diäthylamino-benzoesäure bei 2-stündigem Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Alkohol, Ätzkali und Äthyljodid; zur Trennung führt man das Gemisch der Mono- und Diäthylamino-benzoesäure in die salzsauren Salze über und krystallisiert diese aus warmer verdünnter Salzsäure um, wobei sich beim Erkalten das salzsaure Salz der Monoäthylverbindung fast vollständig abscheidet, während das der Diäthylverbindung in Lösung bleibt (GRIESS, B. 5, 1038). — Säulen oder Prismen. Schmilzt bei  $112^\circ$  zu einem gelblichen Öle, das bei höherer Temperatur fast unzerstört flüchtig ist. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem. In jedem Verhältnis in Alkohol und Äther löslich. Fast geschmacklos. —  $Ba(C_8H_{10}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und kaltem Wasser. —  $C_8H_{11}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure).

3-Diäthylamino-benzoesäure  $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Siehe im vorangehenden Artikel. — Säulen oder Prismen mit 2 Mol.  $H_2O$ . Schmilzt bei  $90^\circ$ ; destilliert bei höherer Temperatur unzerstört (GRIESS, B. 5, 1041). —  $Ba(C_{11}H_{14}O_2N)_2 + 10 H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in kaltem Wasser und Alkohol. —  $C_{11}H_{15}O_2N + HCl + H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verd. Salzsäure.

3-Isoamylamino-benzoesäure  $C_{13}H_{19}O_2N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht als Nebenprodukt bei der Behandlung von 3-Amino-benzoesäure mit Natrium und Isoamylalkohol (BAUER, EINHORN, A. 319, 335). — Amorphe Masse (aus Gasolin). Erweicht bei  $47^\circ$  und ist bei  $54^\circ$  völlig geschmolzen. Löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). F:  $257^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Essigester; leicht löslich in Sodälösung und Natronlauge.

3-Diallylamino-benzoesäure  $C_{13}H_{15}O_2N = (CH_2:CH \cdot CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen des Kaliumsalzes der 3-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung mit Allyljodid (GRIESS, B. 5, 1041). — Blättchen. F:  $90^\circ$ . Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther. —  $C_{13}H_{15}O_2N + HCl + H_2O$ . Prismen. Sehr schwer löslich in kalter, verdünnter Salzsäure.

3-Pikrylamino-benzoesäure, 2',4',6'-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(3)  $C_{15}H_5O_8N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und Pikrylchlorid in Alkohol (WEDDEKIND, B. 33, 431). — Gelbes krystallinisches Pulver. F:  $233-234^\circ$ . Die alkal. Lösung ist tiefrot gefärbt.

3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure  $C_{14}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei 7-stdg. Kochen einer konzentrierten alkoholischen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) (PAAL, FRITZWEILER, B. 25, 3592). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). F:  $170-171^\circ$ . Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, Äther, Aceton und Benzol, leicht in heißem Eisessig. Liefert mit Zinn und Salzsäure 3-[Indazolyl-(2)]-benzoesäure (Syst. No. 3473). —  $KC_{14}H_{11}O_4N_2$ . Gelbe Krystallkrusten. Schmilzt gegen  $160^\circ$  unter Schäumen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol.

Äthylester  $C_{14}H_{15}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure (PAAL, FRITZWEILER, B. 25, 3593). — Bernsteingelbe Krystalle (aus Alkohol). F:  $100^\circ$ . Leicht löslich in warmem Alkohol oder Essigester.

3-[3,5-Dibrom-2-oxy-benzylamino]-benzoesäure  $C_{16}H_{11}O_5NBr_2 = HO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man erwärmt die konzentrierte essigsaure Lösung von 3,5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid (Bd. VI, S. 361) und 3-Amino-benzoesäure auf dem Wasserbade (AUWERK, ULICH, A. 332, 196). — Krystalle (aus Methylalkohol). Schmilzt bei  $167^\circ$  (nicht ganz scharf). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwerer in Benzol, Ligroin.



**Methylester**  $C_{12}H_{13}O_2NBr_2 = HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3,5-Dibrom-2-oxy-benzylbromid und 3-Amino-benzoesäure-methylester in Benzol (AUWERS, ULRICH, A. 333, 197). — Nadeln und Prismen (aus Benzol oder Methylalkohol). F: 120–123°. Leicht löslich in Chloroform, ziemlich in Benzol, Alkohol, unlöslich in Ligroin.

**Polymere 3-Methylenamino-benzoesäure**  $(C_8H_7O_2N)_x = (CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_x$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure in Eisessig mittels Monochlor-dimethylsulfat (Bd. I, S. 582) (HOUBEN, ARNOLD, B. 41, 1573). — Gelbbraunes Pulver (aus warmem Pyridin durch Äther). Wird bei 240° dunkel; zersetzt sich bei 260°. Löslich in heißem Methylalkohol, Alkohol und Amylalkohol, schwer löslich in Wasser und Formaldehydlösung; löslich in Säuren und Basen, löslich in konz. Salzsäure mit dunkelgelber Farbe.

**N,N'-[β,β,β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzoesäure]**  $C_{16}H_{13}O_4N_2Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus Chloral und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol (WHEELER, JORDAN, Am. Soc. 31, 939). — Krystalle (aus Benzol). F: 240° (Zers.). Löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, schwer löslich in Äther, unlöslich in Ligroin, Chloroform.

**[N,N'-Äthyliden-bis-(3-amino-benzoesäure)]-diamid**  $C_{16}H_{15}O_4N_4 = CH_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . B. Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 3-Amino-benzamid mit einer wäßr. Acetaldehydlösung (SCHIFF, A. 218, 186). — Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol. Indifferent. Regeneriert beim Kochen mit Anilin 3-Amino-benzamid.

**3-[β,β,β-Trichlor-α-oxy-äthylamino]-benzonitril, Chloral-[3-amino-benzonitril]**  $C_8H_7ONCl_3 = CCl_3 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril in einem Gemisch von Gasolin und wenig Äther mit 1 Mol.-Gew. Chloral in Gasolin unter Eiskühlung (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 494). — Prismatische Krystalle (aus Gasolin + Äther). Schmilzt bei 102–103° (korr.) unter Bildung von N,N'-[β,β,β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril] (s. u.), Chloral und Wasser. Wird schon beim Umkrystallisieren aus heißen Lösungsmitteln teilweise in N,N'-[β,β,β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril] übergeführt.

**N,N'-[β,β,β-Trichlor-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril]**  $C_{16}H_{11}N_4Cl_3 = CCl_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril und 1 Mol.-Gew. Chloral in siedendem Toluol (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 495). Beim Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Chloralhydrat auf eine gerade über 100° liegende Temperatur (B., B.). Aus 3-[β,β,β-Trichlor-α-oxy-äthylamino]-benzonitril beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (B., B.). — Nadeln oder Platten (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 165–167° (korr.). Löslich in Essigester, Aceton, Chloroform, Alkoholen, Benzol, unlöslich in Petroläther, Wasser, Äther.

**N,N'-[β,β,β-Tribrom-äthyliden]-bis-[3-amino-benzonitril]**  $C_{16}H_{11}N_4Br_3 = CBr_3 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . B. Durch Erwärmen von 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzonitril mit 1 Mol.-Gew. Bromalhydrat auf eine gerade unterhalb 100° liegende Temperatur (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 496). — Krystallinisch. Verkohlt bei ca. 130°. Leicht löslich in kaltem Aceton, schwer in absol. Alkohol, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther, Äther.

**3-Äthylidenamino-benzoesäure**  $C_8H_7O_2N = CH_2 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Vermischen der verdünnten wäßrigen Lösungen von 3-Amino-benzoesäure und Acetaldehyd (SCHIFF, A. 210, 117). — Käseige Masse. Äußerst löslich in Alkohol und Benzol. Schmilzt unter kochendem Wasser.

**3-Isobutylidenamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_2)_3CH \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und Isobutyraldehyd in verdünnter wäßriger Lösung (SCHIFF, A. 210, 118). — Nadeln. Schmilzt unter Rotfärbung bei 145–150°. Verbindet sich mit Basen. Wird von verdünnten Alkalien in der Kälte nicht zersetzt.

**3-Isoamylidenamino-benzoesäure**  $C_{13}H_{17}O_2N = C_4H_9 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Isovaleraldehyd und 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, A. 210, 119). — Krystallflocken. Schmilzt gegen 130°.

**3-[α-Oxy-benzylamino]-benzoesäure**  $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben 3-Benzalaminobenzoesäure beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure (1 Tl. vermisch mit 30 Tln. Wasser) mit 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd, verteilt in 10 Tln. Wasser (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3521). — Krystalle (aus Äther).

**Verbindung aus 3-Amino-benzoesäure, Benzaldehyd und schwefliger Säure**  $C_{14}H_{13}O_2NS$ . B. Beim Schütteln von Benzaldehyd mit einer mit  $SO_2$  gesättigten wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, A. 210, 124). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. Wird durch Säuren und Alkalien zerlegt.

**3-Benzalamino-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. s. S. 394 im Artikel 3-[ $\alpha$ -Oxy-benzylamino]-benzoesäure. — Nadelchen (aus Chloroform + Ligroin). F: 119° (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3522).

**N-[3-Carboxy-phenyl]-isobenzaldoxim**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:N(O) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup \\ \diagdown \end{smallmatrix} O \begin{smallmatrix} \diagdown \\ \diagup \end{smallmatrix} N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  s. Syst. No. 4194.

**1 oder 5 - Phenylimino - 5 oder 1 - [3 - carboxy - phenylimino] - pentanon - (2)**  $C_{25}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen (vgl. die ähnliche Verbindung in Bd. XII, S. 211, Zeile 14 von unten). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3824. — B. Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. Furfuröl in eine wäßrige Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Anilin (SCHIFF, A. 239, 361). — Dunkelrotgrüne Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O; löst sich sehr leicht, aber nicht unzersetzt, in Alkohol (SCH.).

**[Anhydro-bis-( $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden)]-mono-[3-carboxy-anil], Bindon-mono-[3-carboxy-anil]**  $C_{25}H_{15}O_4N = C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} C:C \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} C:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} C:C \begin{smallmatrix} CO \\ CH \end{smallmatrix} C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von W. WISLIZENUS, SCHNECK, B. 50 [1917], 189. — B. Aus Anhydro-bis-[ $\alpha,\gamma$ -diketo-hydrinden] (Bd. VII, S. 876) und 3-Amino-benzoesäure in Eisessiglösung (LIEBERMANN, B. 30, 3144). — In Alkalien mit roter Farbe löslich (L.).

**3-Salicylalamino-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von Helicin-[3-carboxy-anil] (Syst. No. 4776) mit Emulsinlösung bei 40—45° (SCHIFF, A. 210, 114). Beim Versetzen einer 60° warmen, 5—8%igen Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit einer warmen, wäßrigen Salicylaldehydlösung (SCH.). — Gelbliche Nadeln. F: 190°. Äußerst löslich in Alkohol und Benzol. Zersetzt sich beim Abdampfen mit Wasser. Verbindet sich mit Basen.

**Amid**  $C_{14}H_{13}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Vermischen einer gesättigten wäßrigen Lösung von Salicylaldehyd mit einer verdünnten wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzamid (SCHIFF, A. 218, 188). — Gelbliche Nadeln. F: 186°. Reichlich löslich in Alkohol und in warmem Wasser. — Zerfällt bei längerem Kochen größtenteils in 3-Amino-benzamid und Salicylaldehyd.

**Verbindung**  $C_{25}H_{20}O_3N_4$ . B. Bei 1—1½-stdg. Kochen von 3-Salicylalamino-benzamid mit Benzaldehyd (SCHIFF, A. 218, 188). — Krystallisiert aus einem Gemisch von 2 Vol. Phenol und 1 Vol. absol. Alkohol in gelblichen Schuppen. Nicht unzersetzt schmelzbar. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sehr leicht löslich in Phenol.

**Verbindung**  $C_{35}H_{33}O_6N_4$ . B. Bei 1-tägigem Kochen der Verbindung  $C_{25}H_{20}O_3N_4$  mit überschüssigem Essigsäureanhydrid; man destilliert das überschüssige Essigsäureanhydrid ab und krystallisiert den Rückstand aus heißem Alkohol um (SCHIFF, A. 218, 189). — Gelbes Krystallpulver oder Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°. — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak die Verbindung  $C_{25}H_{20}O_3N_4$  zurück.

**1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-penten-(2)-ol-(2), Oxy-glutaconaldehyd-anil-[3-carboxy-anil]**  $C_{25}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N:CH \cdot C(OH):CH \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot N:CH \cdot CH_2 \cdot CH:C(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Vgl. oben den Artikel 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[3-carboxy-phenylimino]-pentanon-(2).

**3-Formamino-benzoesäure**  $C_8H_7O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Formamid bei 120—150° (PELLIZZARI, G. 15, 556; A. 232, 147). — Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 225°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol. — Zersetzt sich oberhalb des Schmelzpunktes in Ameisensäure und Anhydridisierungsprodukte der 3-Amino-benzoesäure.

**3-Formamino-benzonitril**  $C_8H_5ON_2 = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und Ameisensäure (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 472). — Nadeln (aus Wasser). F: 150,5—151° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester und Aceton, löslich in Wasser, Chloroform, Methylalkohol, Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther.

3-[Formyl-(2-nitro-benzyl)-amino]-benzoesäure  $C_{12}H_{11}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CHO) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure (S. 393) mit Ameisensäure (PAAL, FRITZWEILER, B. 25, 3594). — Prismen (aus Eisessig). F: 195°. Schwer löslich.

3-Acetamino-benzoesäure  $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Eisessig auf 160° (FOSTER, A. 117, 165). Aus 3-Amino-benzoesäure beim Verschmelzen mit Acetamid, oder weniger gut beim Erhitzen mit Essigester auf 150° (PELLIZZARI, G. 15, 557; A. 232, 148). Durch Übergießen von 3-Amino-benzoesäure mit Thioessigsäure (PAWLEWSKI, B. 35, 113). Beim Schütteln einer konz. Lösung von 3-amino-benzoesäurem Natrium mit Essigsäureanhydrid (ODDO, MANUELLI, G. 26 II, 484). Aus 3-amino-benzoesäurem Zink mit Acetylchlorid bei 100° (F., A. 117, 166). Aus Acet-m-toluidid (Bd. XII, S. 860) bei der Oxydation in wäbr. Lösung mit Calciumpermanganat bei 95° (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1801). Entsteht auch bei der Verfütterung von Acet-m-toluidid an Kaninchen im Organismus und findet sich dann im Harn (JAFFE, HILBERT, H. 12, 315). Findet sich auch nach Verfütterung von 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) an Kaninchen in deren Harn (COHN, H. 17, 287; 18, 133). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unzersetzt bei 248° (PA.). Sublimierbar (F.). Fast unlöslich in kaltem Wasser und Äther, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in siedendem Alkohol (F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $8.5 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 263). — Mit konz. Salpetersäure (D: 1,52) entsteht vorwiegend 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure, das 4-Nitro-derivat bildet sich gleichzeitig in kleinen, das 5-Nitro-derivat nur in sehr kleinen Mengen, die 6-Nitro-Verbindung anscheinend gar nicht (SCHILLING, B. 34, 904; vgl. KAISER, B. 18, 2946). Wird beim Kochen mit Wasser oder verdünnten wäbrigen Säuren nicht zerlegt (F.). Zerfällt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure oder mit Salzsäure im Druckrohr in Essigsäure und 3-Amino-benzoesäure (F.). Beim Kochen der alkoh. Lösung mit Salzsäure werden Essigsäure, Essigester, 3-Amino-benzoesäure und 3-Amino-benzoesäure-äthylester erhalten (F.). —  $NaC_9H_8O_3N$  (bei 120°) (F.). —  $AgC_9H_8O_3N$  (J., H.). Nadeln (aus Wasser) (C.). —  $Ca(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$  (F.). Nadeln und Prismen (C.). Ziemlich leicht löslich in Wasser (J., H.). —  $Ba(C_9H_8O_3N)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Sehr löslich in Wasser (F.).

3-Chloracetamino-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . B. Durch mehrstündiges Kochen des in der 8-fachen Menge Benzol gelösten 3-Amino-benzoesäure-methylesters mit einem geringen Überschuß von Chloracetylchlorid (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 156; EINHORN, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Braune Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 98—99°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Essigester (E., O.).

3-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[3-acetamino-benzoat]  $C_{17}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_3$ . B. Aus Eugenol-[3-amino-benzoat] und Essigsäureanhydrid (RIEDEL, D. R. P. 189333; C. 1908 I, 185). — Platten (aus Methylalkohol). F: 102°.

3-Acetamino-benzamid  $C_9H_9O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von alkal. Wasserstoffperoxydlösung auf 3-Acetamino-benzonitril (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 476). — Nadeln (aus Wasser). F: 216—216,5°. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Chloroform, Benzol, unlöslich in Äther und Petroläther.

3-Acetamino-benzonitril  $C_9H_8ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und Essigsäureanhydrid (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 473). — Nadeln (aus Wasser). F: 130,5—131° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Wasser, Benzol, schwer in heißem Äther, unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff, Petroläther.

3-[Acetyl-(2-nitro-benzyl)-amino]-benzoesäure  $C_{14}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-[2-Nitro-benzylamino]-benzoesäure (S. 393) und Essigsäureanhydrid (PAAL, FRITZWEILER, B. 25, 3594). — Krystalle (aus Eisessig). F: 239°. Schwer löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

3-[Acetyl-(3,5-dibrom-2-oxy-benzyl)-amino]-benzoesäure  $C_{17}H_{11}O_5NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit 3,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 362) in Alkohol (AUWERS, ULRICH, A. 332, 195). — Würfel (aus Eisessig). F: 211—213°. Mäßig löslich in Eisessig, Alkohol, fast unlöslich in Ligroin, Petroläther.

Methylester  $C_{17}H_{13}O_5NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . B. Aus 3,5,1<sup>1</sup>-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol und 3-Amino-benzoesäure-methylester in siedender alkoholischer Lösung (AUWERS, ULRICH, A. 332, 196). Aus 3-[3,5-Dibrom-2-oxy-benzylamino]-benzoesäure-methylester (S. 393) und Essigsäureanhydrid (AV., U.). — Nadeln (aus

Methylalkohol). F: 117—119°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Ligroin.

**3-Propionylamino-benzonitril**  $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus Propionsäureanhydrid und 3-Amino-benzonitril (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 473). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 83,5—84° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, löslich in heißem Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther.

**3-Butyrylamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure durch Kochen mit Buttersäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* 15, 558; *A.* 232, 148). — Nadeln (aus Alkohol). F: 208—209°.

**Nitril**  $C_{11}H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und Buttersäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 474). — Plättchen (aus Benzol + Petroläther). F: 72,5—73,5° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, schwer in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

**3-Isobutyrylamino-benzonitril**  $C_{11}H_{13}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und Isobuttersäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 474). — Platten (aus verd. Alkohol). F: 101° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Essigester, Alkohol, Äther, Chloroform, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

**3-Isovalerylamino-benzonitril**  $C_{13}H_{15}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und Isovaleriansäureanhydrid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 475). — Schuppen (aus Benzol + Petroläther). F: 77—78° (korr.). Sehr leicht löslich in kaltem Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform, unlöslich in Petroläther.

**3-Önanthoylamino-benzoesäure**  $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure bei 8-stdg. Kochen mit Önanthensäureäthylester (PELLIZZARI, *G.* 15, 559; *A.* 232, 149). — Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Äther, schwer in siedendem Wasser.

**3-Benzamino-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Benzoylchlorid und 3-amino-benzoesäurem Silber (CAHOUS, *A.* 103, 90) oder 3-amino-benzoesäurem Zink (FOSTER, *A.* 117, 172). Neben anderen Produkten aus 3-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzamid auf 180—190° oder mit Benzoesäureester bis zum beginnenden Sieden oder mit 1 Mol.-Gew. Benzanilid auf 230° (PELLIZZARI, *G.* 15, 559, 563; *A.* 232, 150). — Prismen (aus Alkohol); F: 248°; leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther (P.). —  $Ba(C_{14}H_{11}O_3N)_2$  (bei 120°). Krusten. Leicht löslich in Wasser (P.).

**3-[3-Nitro-benzamino]-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-[3-Nitro-benzamino]-benzamid (s. u.) und Natronlauge (SCHULZE, *A.* 251, 169). — Krystallpulver. Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol, sehr leicht in Chloroform und Phenol.

**3-Benzamino-benzoesäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure-äthylester und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von  $AlCl_3$  (LIMPRICHT, SAAR, *A.* 303, 277). — Krystalle. F: 114°. Leicht löslich in Benzol, schwer in Äther.

**[3-Benzamino-benzoesäure]-anilid**  $C_{20}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Benzanilid auf 230°, neben 3-Benzamino-benzoesäure und Anilin (PELLIZZARI, *G.* 15, 564; *A.* 232, 151). Aus 3-Benzamino-benzoesäure durch Kochen mit Anilin (PELLIZZARI, *G.* 15, 564; *A.* 232, 151). — Blättchen (aus wäbr. Alkohol). F: 225°. Löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

**3-[3-Nitro-benzamino]-benzamid**  $C_{14}H_{11}O_4N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 3-Amino-benzamid und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Xylol (SCHULZE, *A.* 251, 167). — Krystallpulver. F: 223—224°. Unlöslich in kaltem Wasser und Äther, schwer löslich in heißem Wasser und in Chloroform, ziemlich leicht in Alkohol, sehr leicht in Phenol.

**3-Benzamino-benzonitril**  $C_{14}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und Benzoylchlorid in Alkohol auf Zusatz von etwas Soda (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 477). — Schuppen (aus verd. Alkohol). F: 141,5—142° (korr.). Sehr leicht löslich in Essigester, Chloroform, Methylalkohol, Alkohol, Benzol, schwer in heißem Wasser, Äther, Petroläther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**3-[3-Nitro-benzamino]-benzonitril**  $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Amino-benzonitril und 3-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Soda oder besser in Pyridinlösung (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 477). — Nadeln (aus Alkohol). F: 196,5—197° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton und Essigester, löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, schwer löslich in Benzol und Äther, unlöslich in Wasser, Chloroform, Petroläther.

**3-[4-Nitro-benzamino]-benzonitril**  $C_{14}H_9O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Aus 3-Amino-benzonitril und 4-Nitro-benzoylchlorid in Gegenwart von Soda oder besser in Pyridinlösung (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 478). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 250—251° (korrt.). Löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig, unlöslich in Wasser, Benzol, Chloroform.

**3-Cinnamoylamino-benzoesäure**  $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 20 g Zimtsäurechlorid und 33 g 3-Amino-benzoesäure beim Verreiben und Erwärmen (REINICK, *A.* 341, 95). — Rhomboederähnliche Krystalle (aus Alkohol). F: 253°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol.

**[3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäure, Oxanilsäure-carbonsäure-(3)**  $C_9H_7O_5N = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 1-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen wasserfreier Oxalsäure und 3-Amino-benzoesäure auf 180° (GRIESS, *B.* 18, 2412 Anm.). Beim Kochen des Bariumsalzes des Oxalsäurenitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidins] (S. 399) mit Wasser (G., *B.* 18, 2412). — *Darst.* Man erhitzt 7 Tle. 3-Amino-benzoesäure mit 6 Tln. entwässelter Oxalsäure  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Stdn. auf 150—155°, wäscht das Produkt mit wenig kaltem Wasser und krystallisiert den Rückstand aus heißem Wasser um (SCHIFF, *A.* 232, 142). — Blättchen (aus Wasser). Scheint mit 1 Mol. Wasser zu krystallisieren (SCH.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Äther (G.). — Wandelt sich bei 210° in Oxanilid-dicarbonsäure-(3,3') (s. u.) um (G.). Mit Alkohol und Salzsäure entstehen Oxalsäure-diäthylester und 3-Amino-benzoesäure-äthylester (SCH.). Liefert beim Erhitzen mit Anilin erst Oxanilid-carbonsäure-(3) (s. u.), dann Oxanilid-carbonsäure-(3)-anilid (S. 400) und schließlich Oxanilid (Bd. XII, S. 284) und [3-Amino-benzoesäure]-anilid (S. 390) (SCH.). —  $BaC_9H_7O_5N + 2H_2O$  (G.).

**3-Äthoxalylamino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)**  $C_{11}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von Oxalsäure-diäthylester mit 3-Amino-benzoesäure und Alkohol (SCHIFF, *A.* 232, 131). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 225° unter Bildung von Oxalsäure-diäthylester und Oxanilid-dicarbonsäure-(3,3') (s. u.).

**[3-Carboxy-phenyl]-oxamid**  $C_9H_7O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei längerem Kochen von Oxalsäure-amid-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. u.) mit Wasser (GRIESS, *B.* 18, 2411). Durch Erhitzen von Oxamidsäure-äthylester (Bd. II, S. 544) mit 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, *A.* 232, 133). Das Ammoniumsalz scheidet sich aus bei 12-stdg. Stehen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (s. o.) mit alkoh. Ammoniak (SCHIFF). — Schuppen (aus sehr viel Alkohol). Wenig oder gar nicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (G.). — Gibt beim Erhitzen auf 160—170° Oxamid und Oxanilid-dicarbonsäure-(3,3') (s. u.) (SCH.). —  $NH_4C_9H_7O_4N_2$  (SCH.). —  $AgC_9H_7O_4N_2$  (SCH.). —  $Ba(C_9H_7O_4N_2)_2 + 5H_2O$  (G.).

**N-Phenyl-N'-(3-carboxy-phenyl)-oxamid, Oxanilid-carbonsäure-(3)**  $C_{16}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Auflösen von Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) oder von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (s. o.) in kochendem Anilin (SCHIFF, *A.* 232, 135). — Blätter (aus Alkohol). Schmilzt bei 300—305° unter teilweiser Zersetzung.

**N,N'-Oxalyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(3,3')**  $C_{16}H_{13}O_6N_4 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (s. o.) (SCHIFF, *A.* 232, 137). Beim Erhitzen von Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) auf 210° (GRIESS, *B.* 18, 2412). Beim Erhitzen von Oxanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3) mit 3-Amino-benzoesäure (SCH., *A.* 232, 138). Bei längerem Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Oxalsäure-diäthylester (SCH., *A.* 232, 138). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen (SCH., *G.* 14, 227; *B.* 17, 402). Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Wasser (G.). Unzersetzt löslich in konz. Schwefelsäure (SCH.). — Wird durch Kochen mit Kalilauge in Oxalsäure und 3-Amino-benzoesäure zerlegt (SCH.).

**3-Cyanformamino-benzoesäure, Oxalsäure-[3-carboxy-anilid]-nitril, Oxanilsäurenitril-carbonsäure-(3)**  $C_9H_7O_3N_3 = NC \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine kalte Lösung von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) in verd. Salzsäure (GRIESS, *B.* 18, 2415). — Blättchen. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit Wasser Kohlensäure, Blausäure und Carbanilid-dicarbonsäure-(3,3') (S. 403). Liefert mit wäbr. Ammoniak 3-Ureido-benzoesäure und Blausäure.

**Oxalsäure-amid-[(3-carboxy-phenyl)-amidin]**  $C_9H_7O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $H_2N \cdot CO \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei einmonatigem Stehen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 403) mit verd. Salzsäure (GRIESS, *B.* 18, 2411). — Säulen oder Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Verbindet sich mit Säuren und Basen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Ammoniak und [3-Carboxy-phenyl]-oxamid (s. o.). —  $C_9H_7O_5N_3 + HCl + AuCl_3 + \frac{11}{2}H_2O$ . Gelbe Nadeln.



**Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin]**, [3-Carboxy-phenyl]-cyanformamidin  $C_8H_7O_2N_3 = NC(C:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $NC(C(NH_2):N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. u.) bei der Einw. von Dicyan (Bd. II, S. 549) auf eine wäbr. Lösung von 3-Amino-benzoesäure; man trennt durch Ausziehen des erhaltenen Niederschlages mit kalter verdünnter Salzsäure, in der sich nur das Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] löst (GRIESS, *B.* 11, 1985). — Elliptische Blättchen mit  $\frac{1}{3} H_2O$  (GRIESS, *B.* 11, 1986). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser; wird von kochendem zersetzt (G., *B.* 11, 1986). Leicht und unzersetzt löslich in kochendem Alkohol (G., *B.* 11, 1986). Reagiert gegen Lackmus sauer (G., *B.* 11, 1986). Verbindet sich mit Basen und Säuren (G., *B.* 11, 1986). — Salpetrige Säure erzeugt Oxanilsäurenitril-carbonsäure-(3) (S. 398) (G., *B.* 18, 2415). Wird von kalten, verdünnten Säuren langsam in Oxalsäure-amid-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 398) übergeführt (G., *B.* 18, 2411). Das Bariumsalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in  $NH_3$  und Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (S. 398); daneben entsteht N-[3-Carboxy-phenyl]-oxamid (S. 398) (G., *B.* 18, 2412). Addiert Dimethylamin unter Bildung von Oxalsäure-[N.N-dimethyl-amidin]-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. u.) (G., *B.* 18, 2413). Liefert beim Erhitzen mit Anilin N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) und HCN (G., *B.* 16, 336). Analog verläuft die Reaktion mit p-Phenylendiamin unter Bildung von N-[4-Amino-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) (G., *B.* 16, 338). Mit o-Phenylendiamin entsteht dagegen eine Verbindung  $C_{14}H_{11}ON_4$  (s. u.) (G., *B.* 18, 2414).

Verbindung  $C_{14}H_{11}ON_4$ . *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] mit o-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* 18, 2414). — Sechseckige Täfelchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, sehr leicht löslich in Alkalien. —  $Ba(C_{14}H_{11}ON_4)_2$ .

**Oxalsäure-[N.N-dimethyl-amidin]-[(3-carboxy-phenyl)-amidin]**  $C_{11}H_{14}O_2N_4 = (CH_3)_2N \cdot C(NH) \cdot C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $(CH_3)_2N \cdot C(NH) \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 4–6-tägigem Stehen von 1 Tl. Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. o.) mit 8 Tln. 10%iger Dimethylaminlösung (GRIESS, *B.* 18, 2413). — Sechseckige Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit wäbr. Sodalösung in [3-Carboxy-phenyl]-oxamid (S. 398), Ammoniak und Dimethylamin. —  $C_{11}H_{14}O_2N_4 + HCl$ .

**Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin]**  $C_{16}H_{14}O_4N_4 = [-C(NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$  bzw.  $[-C(NH_2) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . Zur Zusammensetzung vgl. GRIESS, *B.* 16, 336 Anm. Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, *B.* 24 Ref., 1072. — *B.* Neben N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) und O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) bei der Einw. von Dicyan auf eine kalte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure (GRIESS, LEIBRUS, *A.* 113, 332; G., *Z.* 1867, 534; *B.* 11, 1987). Neben Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (s. o.) bei der Einw. von Dicyan auf eine wäbr. Lösung von 3-Amino-benzoesäure (G., *B.* 11, 1985). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther (G., *L.*, *A.* 113, 333). — Zerfällt bei der Destillation in Wasser, Kohlendioxyd, Ammoniak, Cyanammonium und 3-Amino-benzonitril (G., *B.* 1, 191; vgl. HOFMANN, *B.* 1, 194). Zerfällt beim Erhitzen mit Alkohol auf 130° in  $NH_3$ , 3-Amino-benzoesäure und Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (G., *B.* 16, 336 Anm.). Liefert beim Kochen mit konz. Kalilauge [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (S. 404); daneben werden etwas Oxalsäure und 3-Amino-benzoesäure gebildet (G., *B.* 1, 192; 3, 703; vgl. G., *B.* 16, 336 Anm.).

**Oxalsäure-[3-carboxy-anilid]-amidoxim, Oxanilsäureamidoxim-carbonsäure-(3)**  $C_9H_7O_4N_3 = HO \cdot NH \cdot C(NH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen. *B.* Beim Auflösen von Oxanilsäurenitril-carbonsäure-(3) (S. 398) in 1 Mol.-Gew. wäbr. Hydroxylamin (GRIESS, *B.* 18, 2416). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. —  $Ba(C_9H_7O_4N_3)_2 + 4H_2O$ .

**N.N'-Oxalyl-bis-[3-amino-benzoesäure-methylester]**, N.N'-Bis-[3-carboxy-methoxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester  $C_{18}H_{14}O_6N_2 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . *B.* Durch 2-stdg. Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure-methylester mit Oxalsäure über freier Flamme (v. PECHMANN, ANSEL, *B.* 33, 617). — Krystallpulver (aus Benzol). *F.*: 236°. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1,3-Bis-[3-carbomethoxy-phenyl]-4,5-dioxo-2-methylen-imidazoltetrahydrid  $OC \cdot N(C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot C:CH_2$  (Syst. No. 3588) übergeführt.

**3-Äthoxalylamino-benzamid, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-amid**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus Oxalsäureäthylester und 3-Amino-benzamid (SCHIFF, *A.* 232, 136). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 191,5°. — Zerfällt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in Oxalsäureäthylester und Oxanilid-dicarbonsäure-(3,3')-diamid (S. 400).

**[3-Äthoxalylamino-benzoesäure]-anilid, Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-anilid**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Bei kurzem Erhitzen von [3-Amino-benzoesäure]-anilid mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Oxalsäureäthylester



bis nahe zum Sieden (SCHIFF, A. 232, 137). — Nadeln (aus Alkohol). F: 180°. Wenig löslich in kaltem Alkohol.

[N.N'-Oxalyl-bis-(3-amino-benzoesäure)]-monoamid, Oxanilid-dicarbon-säure-(3,3')-monoamid  $C_{15}H_{13}O_5N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (S. 398) mit 3-Amino-benzamid auf 105—110° (SCHIFF, A. 232, 138). — Krystallpulver. Zersetzt sich beim Schmelzen. Kaum löslich in kochendem Wasser, sehr wenig löslich in kochendem Alkohol. Löslich in Alkalien.

[N.N'-Oxalyl-bis-(3-amino-benzoesäure)]-diamid, Oxanilid-dicarbon-säure-(3,3')-diamid  $C_{15}H_{11}O_5N_4 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2]_2$ . B. Beim Erhitzen von Oxanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3)-amid (S. 399) über den Schmelzpunkt oder Erhitzen desselben mit 3-Amino-benzamid (SCHIFF, A. 232, 139). — Kaum krystallinisches, nicht schmelzbares Pulver. Unlöslich in Wasser und Alkohol.

[3-Anilinoformyl-phenyl]-oxamid  $C_{15}H_{13}O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-anilid (S. 399) und alkoh. Ammoniak (SCHIFF, A. 232, 137). — Krystalle.

Oxanilid-carbonsäure-(3)-anilid  $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen von Oxanilsäure-carbonsäure-(3) (S. 398), Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) (S. 398) oder Oxanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-anilid (S. 399) mit Anilin (SCHIFF, A. 232, 137). — Nadeln. F: 290—295°.

3-Äthoxalylamino-benzonitril, [3-Cyan-phenyl]-oxamidsäure-äthylester, 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester  $C_{11}H_{10}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Bei 8-stdg. Erhitzen von 6 g 3-Amino-benzonitril und 8 g Oxalsäurediäthylester im siedenden Wasser-bade (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 484). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148—148,5° (korr.). Löslich in Aceton, Eisessig, Chloroform, heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol, schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

[3-Cyan-phenyl]-oxamid  $C_9H_7O_3N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von konz. Ammoniak auf 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester (s. o.) (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 485). — Schuppen (aus Alkohol). F: 245—246° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Eisessig, Methylalkohol und Äthylalkohol, sehr wenig in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Äther, Petroläther, Chloroform.

N-Phenyl-N'-[3-cyan-phenyl]-oxamid, 3-Cyan-oxanilid  $C_{15}H_{11}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Kochen einer Lösung von 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester (s. o.) in Anilin bei Gegenwart von etwas entwässertem Zinkchlorid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 486). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, Benzol, unlöslich in Petroläther, Äther, Wasser.

N.N'-Oxalyl-bis-[3-amino-benzonitril], N.N'-Bis-[3-cyan-phenyl]-oxamid, 3,3'-Dicyan-oxanilid  $C_{15}H_{10}O_3N_4 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN]_2$ . B. Beim Erhitzen von 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester (s. o.) oder von [3-Cyan-phenyl]-oxamid (s. o.) über den Schmelzpunkt (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 487). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen 3-Amino-benzonitril und 3-Cyan-oxanilsäure-äthylester bei Gegenwart von etwas entwässertem Zinkchlorid (B., B.). — Krystallpulver (aus Anilin oder Amylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Löslich in heißem Eisessig, Anilin, Amylalkohol, schwer löslich in heißem Äthylalkohol, Methylalkohol und Aceton, unlöslich in Benzol, Chloroform, Äther, Petroläther.

N-[3-Carboxy-phenyl]-malonamidsäureäthylester, Malonanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)  $C_{15}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Malonanilid-dicarbon-säure-(3,3') beim Kochen von Malonsäurediäthylester mit 3-Amino-benzoesäure und etwas Alkohol (SCHIFF, A. 232, 144). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 172—173° unter Bildung von Malonester und Malonanilid-dicarbon-säure-(3,3').

N.N'-Malonyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbon-säure-(3,3')  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_3(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. Entsteht quantitativ beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Malonsäurediäthylester auf 165—170° (v. POLLACK, M. 26, 328). — Krystallpulver. Zersetzungspunkt 258—259° (v. P.). Unlöslich in Wasser, wenig löslich in kochendem Alkohol (SCHIFF, A. 232, 144).

N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(3)  $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid  $\begin{matrix} H_2C \cdot CO \\ H_2C \cdot CO \end{matrix} > N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3201) mit Wasser oder schneller mit Baryt oder Ammoniak (MURSTOW, Z. 4, 297, 298). Beim Kochen von [Succinanilsäure-äthylester]-carbonsäure-(3) (S. 401) mit Barytwasser (PELLEZZARI, G. 15, 549; A. 232, 146). —

Blättchen. Geht beim Erhitzen in N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid über (M.). Kaum löslich in Äther (P.), ziemlich schwer in Wasser (M.), löslich in Alkohol und Essigsäure (P.). —  $\text{BaC}_{11}\text{H}_9\text{O}_5\text{N} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Warzen, schwer löslich in kochendem Wasser (M.). Wird aus der wäbr. Lösung durch Alkohol gefällt und enthält dann nur  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (M.).

N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäureäthylester, Succinanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von Bernsteinsäurediäthylester mit 3-Amino-benzoesäure und Alkohol, neben Succinanilid-dicarbonsäure-(3,3') (PELLIZZARI, *G.* 15, 548; *A.* 232, 146). — Blätter (aus Wasser). F: 174°. Löslich in Alkohol.

N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamid  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Succinanilsäureäthylester-carbonsäure-(3) und alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 100° (P., *G.* 15, 548). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 218—219°.

N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-succinamid, Succinanilid-carbonsäure-(3)  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus Succinanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3) mit Anilin (P., *G.* 15, 549; *A.* 232, 146). — Krystalle. F: 252°.

N.N'-Succinyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-succinamid, Succinanilid-dicarbonsäure-(3,3')  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_4 = [-\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}]_2$ . B. Neben N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure mit Bernsteinsäure auf 200°; man trennt durch siedenden verdünnten Alkohol, in welchem die Succinanilid-dicarbonsäure-(3,3') unlöslich ist; zur Reinigung löst man die Säure in Barytwasser in der Kälte, fällt mit Kohlensäure, kocht, filtriert und versetzt die kochendheiße Lösung des Bariumsalzes mit Salzsäure (MURETOW, *Ж.* 4, 295). Neben N-[3-Carboxy-phenyl]-succinamidsäureäthylester (s. o.) bei 2-tägigem Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 20 ccm Bernsteinsäure-diäthylester und 10 ccm Alkohol; man trennt durch Kochen mit Alkohol, wobei die Succinanilid-dicarbonsäure-(3,3') ungelöst bleibt (PELLIZZARI, *G.* 15, 547; *A.* 232, 146). Beim Erhitzen von N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid mit 3-Amino-benzoesäure auf 200° (M., *Ж.* 4, 299). Entsteht aus N-[3-Carboxy-phenyl]-succinimid auch beim Behandeln in gewöhnlichem wasserhaltigem Alkohol mit Chlorwasserstoff (M., *Ж.* 4, 302). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung gegen 300° (P.). Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (M.). Löst sich in Alkalien (M.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Kalilauge in Bernsteinsäure und 3-Amino-benzoesäure (M.). Alkohol. Salzsäure ist ohne Wirkung (M.). —  $\text{CaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Warzen. 1 Tl. löst sich in 492 Tln. kaltem Wasser (M.). —  $\text{BaC}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (M.).

Succinanilsäure-[carbonsäure-(3)-amid]  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}_2$ . B. Bei der Einw. von alkal. Wasserstoffperoxydlösung auf N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 492). — Nadeln. F: 203—205° (korr.). Löslich in heißem Wasser, heißem Methylalkohol, heißem Äthylalkohol, Chloroform, Aceton, Benzol, unlöslich in Petroläther, Äther. —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2$ . Krystalle.

[3-Cyan-phenyl]-succinamidsäure, 3-Cyan-succinanilsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2 = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ . B. Bei der Einw. von 3-Amino-benzonitril auf eine konz. Lösung von Bernsteinsäureanhydrid in Chloroform (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 489). — Schuppen (aus Wasser). F: 132—133° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Methylalkohol, Äthylalkohol, schwer in Chloroform, unlöslich in Äther, Petroläther, Benzol. —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2$ . Nadeln. —  $\text{Ca}(\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser).

Methylester  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 3-Cyan-succinanilsäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 490). — Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 88—89°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

Äthylester  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung von 3-Cyan-succinanilsäure (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 490). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 84—84,5°. Sehr leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Wasser, unlöslich in Petroläther.

Chlorid  $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl} = \text{ClOC}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ . B. Aus 3-Cyan-succinanilsäure und Phosphorpentachlorid (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 491). — Nadeln. F: 80°. — Geht wenig oberhalb des Schmelzpunktes unter Abgabe von Chlorwasserstoff in N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) über.

Amid  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CN}$ . B. Durch Einw. von konz. Ammoniak auf 3-Cyan-succinanilsäureester (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 490). — Platten (aus Wasser). F: 184° (korr.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, löslich in heißem Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester, unlöslich in Petroläther,

Äther, Chloroform, Benzol. — Geht wenig oberhalb des Schmelzpunktes unter Entwicklung von Ammoniak in N-[3-Cyan-phenyl]-succinimid (Syst. No. 3201) über.

**Sebacinsäure-mono-[3-carboxy-anilid]**  $C_{17}H_{33}O_5N = HO_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] aus Sebacinsäure und 3-Amino-benzoesäure bei 170° (PELLIZZARI, G. 15, 552). Sebacinsäure-äthylester-[3-carboxy-anilid] (s. u.) entsteht neben Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] (s. u.) bei 2-tägigem Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 30 ccm Sebacinsäure-diäthylester und 10 ccm Alkohol; beim Erkalten krystallisiert Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid] aus, während Sebacinsäure-äthylester-[3-carboxy-anilid] gelöst bleibt; man verseift den Ester mit Barytwasser und zersetzt das erhaltene Bariumsalz mit Salzsäure (P., G. 15, 550, 552). — Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 192—193°.

**Sebacinsäure-äthylester-[3-carboxy-anilid]**  $C_{19}H_{37}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot [CH_2]_8 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Schuppen (aus Alkohol). F: 146° (PELLIZZARI, G. 15, 551; A. 232, 146). — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 180° Sebacinsäure-diamid (Bd. II, S. 720) und das Ammoniumsalz der 3-Amino-benzoesäure, beim Erhitzen mit Anilin Sebacinsäure-dianilid (Bd. XII, S. 304) und 3-Amino-benzoesäure-anilid (S. 390) (P.). —  $Ba(C_{19}H_{35}O_5N)_2 + 2H_2O$ . Blättchen.

**Sebacinsäure-bis-[3-carboxy-anilid]**  $C_{24}H_{38}O_6N_2 = [-CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . B. s. im Artikel Sebacinsäure-mono-[3-carboxy-anilid]. — Pulver. F: 275°; wenig löslich in Lösungsmitteln (PELLIZZARI, G. 15, 551; A. 232, 146). —  $BaC_{24}H_{38}O_6N_2 + 2H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

**N,N'-Phthalyl-bis-[3-amino-benzoesäure-äthylester], N,N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-phthalamid**  $C_{28}H_{34}O_6N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure-äthylester und Phthalylchlorid in Schwefelkohlenstoff mittels Aluminiumchlorids (LIMPRICHT, A. 303, 278). — Flockiger Niederschlag. F: 191°. Wenig löslich in Benzol, Alkohol und Äther.

b) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

**3-Carbäthoxyamino-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-urethan, Carbanilsäure-äthylester-carbonsäure-(3)**  $C_{10}H_{11}O_4N = C_6H_4 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) (GRIESS, B. 9, 797). Bei der Einw. von salpetriger Säure auf eine Lösung von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) in verd. Salzsäure (G.). — Blättchen (aus Wasser). F: 189° (G.). Schwer löslich in heißem Wasser, in jedem Verhältnis löslich in Alkohol und Äther (G.). — Zersetzt sich, wenige Grade über den Schmelzpunkt erhitzt, unter Bildung von Kohlendioxyd, Alkohol, 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester (S. 406) und N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (WACHENDORFF, B. 11, 701). Zerfällt beim Kochen mit Baryt in 3-Amino-benzoesäure, Alkohol und Kohlendioxyd (G.). Analog entstehen beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak auf 180° 3-Amino-benzoesäure, Alkohol und Harnstoff (W.). —  $AgC_{10}H_{10}O_4N$ . Krystallinischer Niederschlag (G.). —  $Ba(C_{10}H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Undeutliche Blättchen oder Warzen (G.).

**3-Ureido-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_8H_7O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Versetzen einer siedenden wäßrigen Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumcyanat (MENSCHUTKIN, JK. 1, 39; A. 153, 84). Beim Eintragen von 3-Amino-benzoesäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, B. 2, 47). Beim Erwärmen von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) mit Säuren oder Alkalien (GRIESS, Z. 1866, 35; 1867, 535; 1868, 389). Beim Kochen von 3-Guanidino-benzoesäure (S. 404) mit Baryt (GRIESS, B. 3, 704; 7, 575). Beim Eindampfen von 3-Cyanamino-benzoesäure (S. 404) mit verd. Salzsäure (I. TRAUBE, B. 15, 2117). Beim Versetzen von 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) mit verdünntem wäßrigem Ammoniak (GRIESS, B. 18, 2415). In den Organismus eingeführte 3-Amino-benzoesäure findet sich im Harn zum Teil als 3-Ureido-benzoesäure wieder (SALKOWSKI, H. 7, 113; COHN, H. 17, 292). — Darst. Man versetzt eine kalte wäßrige Lösung von salzsaurer 3-Amino-benzoesäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat und behandelt den ausgeschiedenen Niederschlag mit Tierkohle (MENSCHUTKIN). Man reinigt die Säure durch Überführung in das Ammoniumsalz (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 321). — Sehr kleine Nadeln (aus Wasser) mit 1 H<sub>2</sub>O. Verliert das Wasser nicht über Schwefelsäure, aber bei 100° (M.). Schmilzt wasserfrei bei 265° (COHN), 269—270° (Zers.) (Z., H.). 1 Tl. löst sich in 98,5 Tln. Wasser von 100°, sehr wenig löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur (M.). 1 Tl. wasserfreie Säure löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 786 Tln. Äther, und in 139 Tln. 96%igem Alkohol, schwer löslich auch in heißem Alkohol (I. Tr., B. 15, 2123). Ziemlich löslich in Eisessig, unlöslich in Benzol und Benzin (Z., H.). — Zersetzt sich

bei 200° in Harnstoff und N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (s. u.) (GRIESS, Z. 1868, 650; I. Tr., B. 15, 2125). Letzterer entsteht auch bei längerem Kochen des Bariumsalzes mit Wasser (Z., H.). Zerfällt bei der Destillation mit Phosphorpentoxyd in 3-Amino-benzonitril, Kohlendioxyd und Wasser (G., B. 8, 861). Spaltet sich beim Kochen mit Kalilauge in 3-Amino-benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak (M.). —  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (?) (M.). Blättchen; leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Z., H.). —  $\text{KC}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$  (über Schwefelsäure getrocknet). Undeutliche Krystalle (M.). —  $\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$ . Krystallinisch (G., Z. 1866, 36; 1868, 391 Anm.; M.). —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, zu kugeligen Aggregaten vereinigt; verliert das Wasser bei 100°; leicht löslich in Wasser (M.). —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 4(?)\text{H}_2\text{O}$ . Körnige Krystalle (aus Wasser) (G., Z. 1866, 35; 1868, 390 Anm.; Z., H.). Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol (Z., H.). —  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Krystallinische Flocken (aus siedendem Wasser). Schmilzt in kochendem Wasser und ist dann in Wasser sehr wenig löslich (Bildung eines basischen Salzes?) (M.; I. Tr., B. 15, 2124).

3-[ $\omega$ -Methyl-ureido]-benzoesäure, N-Methyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) und wäbr. Methylaminlösung (GRIESS, B. 18, 2415). — Nadeln. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol.

3-[ $\omega$ -Äthyl-ureido]-benzoesäure, N-Äthyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man versetzt eine kaltesättigte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Äthylisocyanat (Bd. IV, S. 122) (GRIESS, J. pr. [2] 5, 454). — Nadeln (aus siedendem Wasser oder siedendem verdünnten Alkohol). Sehr schwer löslich in siedendem Wasser, ziemlich schwer in Äther und kaltem Alkohol, sehr leicht in siedendem Alkohol. Wird von siedender konzentrierter Salzsäure nicht verändert, zersetzt sich aber bei längerem Kochen mit sehr konz. Kalilauge. —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2$ . Blättchen. —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser.

3-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(3)  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) im geschlossenen Rohr bei 100° (KÜHN, B. 17, 2882). — Darst. Beim Schütteln einer wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. 3-amino-benzoesäurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat unter Vermeidung von starker Erwärmung; man fällt mit Schwefelsäure (PAAL, B. 27, 975, 979). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 270° (K.), 264° (P.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol und Alkalien (K.).

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(3,3')  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4 = \text{CO}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H})_2$ . B. Beim Erhitzen von 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) auf 200° oder bei wiederholtem Eindampfen der wäbr. Lösung ihres Bariumsalzes (GRIESS, Z. 1868, 390, 650). Beim Erhitzen von 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) mit Wasser (GRIESS, B. 18, 2415). Beim Erhitzen eines äquimolekularen Gemisches von 3-Ureido-benzoesäure und 3-Amino-benzoesäure auf 175° (I. TRAUBE, B. 15, 2128). Beim Hinzufügen von Kalilauge oder Sodalösung zu einer siedenden wäbrigen Suspension von N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) und Quecksilberoxyd (GRIESS, A. 172, 170). Beim Erhitzen von [3-Carboxy-phenyl]-urethan (S. 402) über den Schmelzpunkt (WACHENDORFF, B. 11, 701). Beim Einleiten von Phosgen (Bd. III, S. 13) in eine Suspension von 3-Amino-benzoesäure in Benzol (SARAUF, B. 15, 43). Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in geschmolzene 3-Amino-benzoesäure, neben anderen Produkten (I. TRAUBE, B. 15, 2117). — Darst. Man erhitzt ein Gemisch aus 1 Mol.-Gew. Harnstoff und 2 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure einige Stunden lang auf 130°, wäscht das Produkt mit Wasser und Alkohol, löst es dann in Ammoniak und fällt durch Bariumchlorid das Bariumsalz des N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoffs (I. TRAUBE, B. 15, 2128). Zur Reinigung ist auch die Darstellung des Ammoniumsalzes gut geeignet (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 323). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). Fast unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther (GRIESS, Z. 1868, 390) und Benzol (SA., B. 15, 44). — Ammoniumsalz. Nadeln (aus ammoniakhaltigem Wasser). Leicht löslich in Wasser (Z., H.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4$ . Niederschlag (SA., B. 15, 44). —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (GRIESS, A. 172, 170; MENSCHUTKIN, K. 1, 47; A. 153, 94; I. TRAUBE, B. 15, 2126). —  $\text{PbC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{N}_4$ . Niederschlag (SA., B. 15, 44).

3-[ $\omega$ -( $\beta$ -Amino-äthyl)-ureido]-benzoesäure, N-[ $\beta$ -Amino-äthyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 3-Cyanformamino-benzoesäure (S. 398) und Äthylendiamin (GRIESS, B. 18, 2416). — Säulen und Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser und Soda, leicht in heißem Wasser, sowie in Kalilauge und Ammoniak. —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3 + \text{HCl} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle.

O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  bzw.  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{NH}_2) \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Zur Zusammensetzung vgl.

GREISS, J. pr. [2] 4, 296. Zur Konstitution vgl. G., B. 8, 323; 9, 796; 11, 1987, 2180. — B. Man sättigt eine kalte alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure mit Dicyan (Bd. II, S. 549), filtriert das zunächst sich ausscheidende Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) ab und überläßt die Mutterlauge desselben mehrere Wochen sich selbst; hierbei scheidet sich ein Gemisch von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff und N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) aus; man trennt die beiden Verbindungen durch fraktionierte Krystallisation aus heißem Wasser, in welchem O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff schwerer löslich ist (GREISS, Z. 1867, 534). — Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert mit  $1\frac{1}{2}$   $H_2O$ ; das Krystallwasser entweicht im Vakuum über Schwefelsäure (GREISS, J. pr. [2] 4, 296). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol und Äther (G., Z. 1867, 535). — Geht beim vorsichtigen Schmelzen in den isomeren 3-Ureido-benzoesäure-äthylester (S. 406) über; bei längerem Schmelzen entsteht N,N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff (S. 406) (G., J. pr. [2] 4, 297). Löst sich leicht in kalten verdünnten Säuren und in Alkalien, zerfällt beim Erwärmen mit ihnen in Alkohol und 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) (G., Z. 1867, 535; 1868, 389). Wird durch Stehen mit konz. Ammoniak in 3-Guanidino-benzoesäure (s. u.) übergeführt (G., B. 8, 323). Mit salpetriger Säure entsteht [3-Carboxy-phenyl]-urethan (S. 402) (G., B. 9, 796). — Chloroplatinat. Gelbe Blättchen (G., Z. 1867, 535).

**3-Cyanamino-benzoesäure**, [3-Carboxy-phenyl]-cyanamid  $C_6H_4O_2N_2 = NC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in eine kalte alkoholische Lösung von 3-Amino-benzoesäure; man gießt die Lösung sofort nach Beendigung der Reaktion in viel Wasser (I. TRAUBE, B. 15, 2113). Beim Kochen von 3-Thioureido-benzoesäure (S. 406) mit ammoniakalischer Silberlösung (I. T., B. 15, 2118). — Nadeln. Enthält nach dem Trocknen über Schwefelsäure  $\frac{1}{2}$   $H_2O$ , das bei 95–115° entweicht. Fast unlöslich in kaltem Wasser und in Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, in heißem Chloroform und in Äther, leicht in heißem Alkohol. Unverändert löslich in Lösungen von Alkalien und Erdalkalien. Beim Fällen von 3-cyanamino-benzoesäurem Natrium mit  $CuSO_4$  entsteht ein brauner, aus den Salzen  $Cu(C_6H_4O_2N_2)_2$  und  $CuC_6H_4O_2N_2$ , bestehender Niederschlag. — Zersetzt sich beim Erhitzen auf 140° allmählich, beim Erhitzen auf 210–220° schnell unter Entwicklung von Cyansäure und Bildung amorpher Produkte. 3-Cyanamino-benzoesäure zersetzt sich nicht beim Kochen mit Wasser, wohl aber bei mehrstündigem Kochen mit konz. Natronlauge; beim Erhitzen mit Barytwasser auf 140° entstehen 3-Amino-benzoesäure, Kohlendioxyd und Ammoniak. Erhitzt man aber eine wäßr. Lösung von 3-cyanamino-benzoesäurem Barium einige Tage auf dem Wasserbade, so entweicht  $NH_3$  und es entsteht eine krystallisierte Säure  $C_{14}H_{17}O_2N_5(?)$ , die sich leicht in Alkohol und Äther und ziemlich leicht in Wasser löst. 3-Cyanamino-benzoesäure gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Ureido-benzoesäure (S. 402). Bei 1-tägigem Stehen einer Lösung von 3-Cyanamino-benzoesäure in Schwefelammonium entsteht 3-Thioureido-benzoesäure. 3-Cyanamino-benzoesäure verbindet sich mit Anilin zu N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405).

**3-Guanidino-benzoesäure**, [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (Benzglykocyanin)  $C_6H_4O_2N_3 = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $(H_2N)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von Oxalsäure-bis-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) mit ziemlich konz. Kalilauge (GREISS, B. 1, 192; 8, 703; 16, 336 Anm.). Bildet sich bei 2-monatigem Stehen einer mit Cyanamid und etwas Ammoniak versetzten alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure (GREISS, B. 7, 575). Bei mehrwöchigem Stehen eines Gemenges von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) mit konz. Ammoniak (GREISS, B. 8, 323). — Vierseitige Tafeln (aus Wasser). Enthält 1  $H_2O$ , das bei 120° entweicht (G., B. 1, 193). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Äther (G., B. 1, 193). Verbindet sich mit Mineralsäuren, aber nicht mit Essigsäure (G., B. 1, 193). Löslich in Kalilauge und daraus durch Kohlendioxyd fällbar (G., B. 1, 193). — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in 3-Ureido-benzoesäure, 3-Amino-benzoesäure, Harnstoff und Ammoniak (G., B. 8, 704). —  $C_6H_4O_2N_3 + HCl$ . Vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem (G., B. 1, 193). —  $2C_6H_4O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Spieße. Ziemlich leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser (G., B. 1, 193).

**3-( $\alpha$ -Methyl-guanidino)-benzoesäure**, N-Methyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin ( $\beta$ -Benzkreatin)  $C_6H_4O_2N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw. desmotrope Formen. B. Aus O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) und konzentrierter wäßriger Methyllaminlösung in der Kälte (GREISS, B. 8, 325). — Blättchen. Schmeckt unangenehm bitter. Kaum löslich in Äther, schwer in siedendem Alkohol und in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Wasser. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in 3-Amino-benzoesäure, Methylamin, Kohlendioxyd und Ammoniak. —  $C_6H_4O_2N_3 + HCl$ . Säulen oder Prismen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $2C_6H_4O_2N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Blättchen oder Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser.



**3-[ $\omega$ -Phenyl-guanidino]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Bei längerem Erwärmen von 3-Cyanamino-benzoesäure (S. 404) mit Anilin (I. TRAUBE, *B.* 15, 2120). Beim Kochen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) mit 3–4 Tln. Anilin; man fällt mit Alkohol und krystallisiert den Niederschlag aus Wasser um (GRIESS, *B.* 16, 336). — Undeutliche Nadeln und Blättchen mit 1  $H_2O$ ; schmeckt anfangs sehr schwach bitter, dann süßlich; unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in Kalilauge und verd. Mineralsäuren; wird aus der alkal. Lösung durch Essigsäure gefällt (G.). —  $C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl + H_2O$ . Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (G.).

**3-[ $\omega$ -( $\beta$ -Naphthyl)-guanidino]-benzoesäure, N-[3-Carboxy-phenyl]-N'- $\beta$ -naphthyl-guanidin**  $C_{18}H_{15}O_2N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] mit viel überschüssigem  $\beta$ -Naphthylamin (GRIESS, *B.* 16, 338). — Krystallinische Kügelchen. Die wäßr. Lösung schmeckt anfangs sehr schwach bitter, dann schwach süßlich. Unlöslich in Chloroform und Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen. —  $C_{18}H_{15}O_2N_3 + HCl$ . Sechsseitige Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

**N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin**  $C_{12}H_{10}O_4N_4 = HN \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$  bezw.  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* 11, 1987, 2180. — *B.* Beim Einleiten von Dicyan in eine alkoh. Lösung von 3-Amino-benzoesäure neben anderen Produkten (vgl. den Artikel O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff, S. 403) (GRIESS, *Z.* 1867, 534). Entsteht auch beim Behandeln von N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) mit Quecksilberoxyd und Ammoniak (GRIESS, *A.* 172, 172). — Verbindet sich mit Säuren und Basen (G., *Z.* 1867, 534). — Bariumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem. —  $C_{12}H_{10}O_4N_4 + HCl$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Salzsäure. —  $2 C_{12}H_{10}O_4N_4 + 2 HCl + PtCl_4$ .

**3-[ $\omega$ -(4-Amino-phenyl)-guanidino]-benzoesäure, N-[4-Amino-phenyl]-N'-[3-carboxy-phenyl]-guanidin**  $C_{14}H_{11}O_2N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Erhitzen von Oxalsäure-nitril-[(3-carboxy-phenyl)-amidin] (S. 399) mit überschüssigem p-Phenylendiamin (GRIESS, *B.* 16, 338). — Prismen. —  $C_{14}H_{11}O_2N_4 + 2HCl$ . Warzen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

**3-Thioureido-benzoesäure, [3-Carboxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_8H_5O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Versetzt man eine wäßr. Lösung von schwefelsaurer 3-Amino-benzoesäure mit Kaliumrhodanid, so scheidet sich beim Eindampfen zunächst Kaliumsulfat aus, und in Lösung befindet sich das in Wasser und Alkohol leicht lösliche rhodanwasserstoffsäure Salz der 3-Amino-benzoesäure, das durch wiederholtes Lösen und Abdampfen in die isomere 3-Thioureido-benzoesäure übergeht (ABZGUNI, *B.* 4, 407). Bei 1-tägigem Stehen von 3-Cyanamino-benzoesäure mit Schwefelammonium (I. TRAUBE, *B.* 15, 2118). — Nadeln. Schmilzt bei 187° unter Entwicklung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff (T.). Fast unlöslich in Äther und in kaltem Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (A.). Gibt mit Eisenchlorid keine Rhodanreaktion (A.). — Wird durch Quecksilberoxyd oder Silberoxyd nicht entschweifelt; beim Kochen mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht aber 3-Cyanamino-benzoesäure (T.). Die heiße wäßr. Lösung gibt Niederschläge mit Bleinitrat und Silbernitrat (A.).

**3-[ $\omega$ -Äthyl-thioureido]-benzoesäure, N-Äthyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{10}H_{11}O_2N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Alkohol und Äthylsenföl (Bd. IV, S. 123) (ASCHAN, *B.* 17, 430). — Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 194–195°.

**3-[ $\omega$ -Allyl-thioureido]-benzoesäure, N-Allyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{11}H_{13}O_2N_2S = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure, Allylsenföl und Alkohol (ASCHAN, *B.* 17, 431). — Krystallblätter. Schmilzt bei 189° (unkorr.) und zersetzt sich gleich darauf unter Gasentwicklung.

**3-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbamilid-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{11}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

a) Präparat von Rathke, Schäfer. *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösungen von Phenylsenföl (Bd. XII, S. 453) und 3-Amino-benzoesäure (MERZ, WEITH, *B.* 3, 244). Aus 3-Carboxy-phenylsenföl (S. 408) und Anilin (RATHEKE, SCHÄFER, *A.* 169, 106). — Nadeln (aus Wasser). F: 190–191° (R., SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol, Äther; löslich in Alkalien und daraus durch Säuren fällbar; mit ammoniakalischer Silberlösung entsteht sofort Silbersulfid (M., W.; R., SCH.).



b) Präparat von Aschan. B. Entsteht neben N.N'-Diphenyl-thioharnstoff (Bd. XII, S. 394) bei 1-stdg. Erhitzen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 10 g Phenylsenföhl im Druckrohr auf 100°; man behandelt das Produkt mit verd. Ammoniak, welches N.N'-Diphenyl-thioharnstoff ungelöst läßt (ASCHAN, B. 17, 428). — Nadeln. Schmilzt unter stürmischer Gasentwicklung bei 260—262°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, schwer in Benzol und Ligroin. Wird von siedendem Wasser langsam zersetzt. Aus der Lösung der Alkalisalze wird durch Silbernitrat sofort Silbersulfid gefällt. — Zerfällt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Bildung von Phenylsenföhl, 3-Acetamino-benzoesäure und einem bei 159—160° schmelzenden Monoacetylderivat(?), das aus Benzol in silberglänzenden Aggregaten krystallisiert.

N.N'-Thiocarbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff, Thiocarbanilid-dicarbonensäure-(3.3')  $C_{16}H_{11}O_4N_2S = CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Schwefelkohlenstoff (Bd. III, S. 197) und Alkohol (MERZ, WEITH, B. 3, 812). Entsteht neben 3-Carboxy-phenylsenföhl (S. 408) beim Erwärmen von 3-Amino-benzoesäure mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) im Wasserbade (RATHEKE, SCHÄFER, A. 169, 101). Aus Thioharnstoff und 3-Amino-benzoesäure bei 130° (R., SCH.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, ziemlich schwer in Alkohol (R., SCH.). Zersetzt sich unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung etwas oberhalb 300° (M., W.; R., SCH.). Leicht löslich in verd. Alkalilaugen und in Alkalicarbonatlösungen (M., W.). Geht beim Digerieren mit Kalilauge und Quecksilberoxyd über in N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoff (S. 403) (GRIESS, A. 172, 172). Mit Quecksilberoxyd und Ammoniak entsteht N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) (G.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in 3-Carboxy-phenylsenföhl und 3-Amino-benzoesäure (R., SCH.). Geht beim Erhitzen mit Thiophosgen auf 140° in 3-Carboxy-phenylsenföhl über (R., SCH.). —  $BaC_{16}H_{10}O_4N_2S$  (getrocknet). Körnige Masse (M., W.).

3-Ureido-benzoesäure-methylester, [3-Carbomethoxy-phenyl]-harnstoff  $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz der 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 323). — Nadeln (aus Eisessig). F: 185°. Sehr leicht löslich in Eisessig, leicht in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Benzin.

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Bis-[3-carbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonensäure-(3.3')-dimethylester  $C_{17}H_{16}O_6N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2CH_3)_2$ . B. Durch Einw. von Methyljodid auf das Silbersalz des N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-harnstoffs (S. 403) (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 324). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 223° (Zers.). Unlöslich in Äther, Benzol und Benzin, löslich in Alkohol.

3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester, [3-Carbäthoxy-phenyl]-urethan, [Carbanilsäure-carbonsäure-(8)]-diäthylester  $C_{15}H_{15}O_4N = C_6H_4 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure (S. 402) oder beim Behandeln dieser Säure mit Alkohol und Salzsäure (WACHENDORFF, B. 11, 702, 703). — Blättchen (aus Wasser). F: 100—101°. Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in heißem, leicht in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform. Siedet unter geringer Zersetzung (Abspaltung von Kohlendioxyd und Alkohol). Gibt beim Erwärmen mit wäBr. Ammoniak (D: 0,91) auf höchstens 100° 3-Carbäthoxyamino-benzamid (S. 407), mit alkoh. Ammoniak bei 180° Harnstoff und 3-Amino-benzoesäure-äthylester, mit Anilin 3-Amino-benzoesäure-äthylester und N.N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352).

3-Ureido-benzoesäure-äthylester, [3-Carbäthoxy-phenyl]-harnstoff  $C_{10}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Beim Zusammenschmelzen von 3-Amino-benzoesäure-äthylester mit Harnstoff oder bequemer beim Versetzen einer wäBr. Lösung von salzsaurem 3-Amino-benzoesäure-äthylester mit Kaliumcyanat (GRIESS, J. pr. [2] 4, 293). Bei vorsichtigem Schmelzen von O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoff (S. 403) (G.). — Blättchen. F: 176°. Schwer löslich in siedendem Wasser. — Zerfällt bei längerem Schmelzen oder rascher bei trockner Destillation in Harnstoff und N.N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff (s. u.).

N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonensäure-(3.3')-diäthylester  $C_{17}H_{19}O_6N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2C_2H_5)_2$ . B. Beim Destillieren oder längerem Schmelzen von 3-Ureido-benzoesäure-äthylester (s. o.) (GRIESS, J. pr. [2] 4, 294). Bei längerem Schmelzen des O-Äthyl-N-[3-carboxy-phenyl]-isoharnstoffs (S. 403) (G.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160,5° (WACHENDORFF, B. 11, 702), 162° (G.). Destilliert in kleinen Mengen unzerstört (G.). Kaum löslich in siedendem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol und in Äther (G.).

**3-Carbäthoxyamino-benzamid**, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-amid  $C_{10}H_{11}O_3N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-äthylester (S. 406) und wäbr. Ammoniak (D: 0,91) bei höchstens 100° (WACHENDORFF, *B.* 11, 704). Durch Einw. von alkal. Wasserstoffsuperoxyd auf 3-Carbäthoxyamino-benzonitril (s. u.) (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 479). — Nadeln (aus Benzol). *F*: 157—158° (W.), 159—160° (B., B.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Chloroform, schwer löslich in Wasser und Benzol (W.). Besitzt schwach basische Eigenschaften (W.). — Läßt sich in Ammoniak und 3-Carbäthoxyamino-benzoesäure (S. 402) spalten (W.).

**3-Ureido-benzamid**  $C_9H_9O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus salzsaurem 3-Amino-benzamid und Kaliumcyanat in wäbr. Lösung (MENSCHUTKIN, *Ж.* 1, 48; *A.* 153, 96). — Schuppen und Tafeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung. In kaltem Wasser oder Alkohol schwer löslich, viel leichter beim Kochen. Die wäbr. Lösung reagiert neutral. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Ammoniak und 3-Ureido-benzoesäure (S. 402).

**N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzoesäure]-diamid**, Carbanilid-dicarbon-säure-(3,3')-diamid  $C_{11}H_{14}O_2N_4 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Harnstoff mit einem geringen Überschuß von 3-Amino-benzamid auf 140° (SCHIFF, *A.* 232, 140). — Pulver. Zersetzt sich oberhalb 270°. Sehr schwer löslich in siedendem Alkohol; unverändert löslich in konz. Schwefelsäure.

**3-(ω-Phenyl-ureido)-benzoesäure-anilid**, Carbanilid-carbonsäure-(3)-anilid  $C_{20}H_{17}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 540). — Blättchen (aus Pyridin + Alkohol). *F*: 250—254°. Sehr schwer löslich.

**3-Ureido-benzoesäure-carboxymethylamid**, 3-Ureido-hippursäure  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = NH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Zusammenschmelzen von Harnstoff mit 3-Amino-hippursäure (S. 390) (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Warzen (aus Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser. — Zerfällt bei längerem Kochen mit konz. Salzsäure in Glycin und 3-Ureido-benzoesäure (S. 402). —  $AgC_{10}H_{10}O_4N_3$ . Krystallinischer Niederschlag.

**Carbonyl-bis-[3-amino-hippursäure]**, Carbanilid-dicarbon-säure-(3,3')-bis-carboxymethylamid  $C_{11}H_{13}O_7N_4 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* In sehr geringer Menge beim Schmelzen von 3-Amino-hippursäure mit Harnstoff, neben 3-Ureido-hippursäure (GRIESS, *J. pr.* [2] 1, 235). — Blättchen oder sechseitige Tafelchen (aus Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser. —  $BaC_{11}H_{13}O_7N_4$ . Nadeln.

**3-Carbäthoxyamino-benzonitril**, 3-[Cyan-phenyl]-urethan, Carbanilsäureäthylester-carbonsäure-(3)-nitril  $C_{10}H_{10}O_2N_3 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) auf 3-Amino-benzonitril bei Gegenwart von Soda (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 479). — Prismatische Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 61—62° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Chloroform; schwer löslich in heißem Wasser, Petroläther.

**3-Ureido-benzonitril**, [3-Cyan-phenyl]-harnstoff  $C_9H_8ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Kaliumcyanat auf eine konzentrierte wäbrige Lösung des salzsauren 3-Amino-benzonitrils (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 480). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). *F*: 160—162° (korr.). Die aus Wasser umkrystallisierte Verbindung erweicht bei ca. 100°, wird bald wieder fest und schmilzt bei 160°. Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester; schwer löslich in heißem Chloroform; unlöslich in Petroläther, Äther, Benzol.

**3-(ω-Phenyl-ureido)-benzonitril**, N-Phenyl-N'-[3-cyan-phenyl]-harnstoff, 3-Cyan-carbanilid  $C_{14}H_{11}ON_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) auf eine Lösung von 3-Amino-benzonitril in trockenem Benzol (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 481). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 170,5—171° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Aceton, Essigester; schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in Petroläther.

**N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-benzonitril]**, N.N'-Bis-[3-cyan-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbon-säure-(3,3')-dinitril, 3,3'-Dicyan-carbanilid  $C_{12}H_{10}ON_4 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . *B.* Neben Phenylisocyanat und Anilin beim Erhitzen von 3-Cyan-carbanilid (s. o.) über den Schmelzpunkt (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 481). Bei 3-stdg. Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Amino-benzonitril und [3-Cyan-phenyl]-harnstoff (s. o.) auf 150—200° (B., B.). Durch Einw. von Phosgen (Bd. III, S. 13) auf eine Lösung von 3-Amino-benzonitril in Pyridin (B., B.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 198—199° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Essigester, Aceton; schwer löslich in heißem Wasser; unlöslich in Petroläther, Chloroform, Äther.

**3-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-benzonitril, N-Phenyl-N'-[3-cyan-phenyl]-thioharnstoff, 3-Cyan-thiocarbanilid**  $C_{14}H_{11}N_3S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen von gleichen Mengen 3-Amino-benzonitril und Phenylsenföl in Isoamylalkohol (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 483). — Hellgelbe Krystalle (aus Chloroform). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, schwer in Äther, unlöslich in Petroläther.

**3-Carbäthoxyamino-benzoesäure-carbäthoxyamidin**  $C_{15}H_{17}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) \cdot N \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man versetzt salzsaures 3-Amino-benzamidin mit Natronlauge und dann mit Chlorameisensäure-äthylester (PINNER, B. 28, 487). — Nadeln (aus Wasser). F: 152—153°. Löslich in Alkohol, Aceton und heißem Wasser.

**3-[Methylguanidino]-benzoesäure, N-Methyl-N-[3-carboxy-phenyl]-guanidin** ( $\alpha$ -Benzkreatin)  $C_9H_{11}O_3N_3 = H_2N \cdot C(NH) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Stehen eines Gemenges von [3-Carboxy-phenyl]-guanidin (S. 404), sehr konz. Kalilauge, Methyljodid und Methylalkohol in der Kälte (GREISS, B. 8, 324). — Nadelförmige Blättchen mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser). Schmeckt unangenehm bitter. Wird gegen 115° wasserfrei. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem; schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther. Löslich nur in ziemlich konz. Kalilauge. — Zerfällt beim Kochen mit Barytwasser in 3-Methylamino-benzoesäure und Harnstoff (bzw. Kohlendioxyd und Ammoniak). —  $C_9H_{11}O_3N_3 + HCl + H_2O$ . Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem sehr leicht löslich. —  $2C_9H_{11}O_3N_3 + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangerote Prismen. Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

**3-Thiocarbonylamino-benzoesäure, 3-Carboxy-phenylisothiocyanat, 3-Carboxy-phenylsenföl**  $C_8H_5O_2NS = SC:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure und Thiophosgen im geschlossenen Rohr bei 140° (RATKE, SCHÄFER, A. 169, 103). Beim Kochen von N,N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff (S. 406) mit Salzsäure (R., SCH.). — Amorphes Pulver; unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol. Löslich in Alkaliläugen und in Sodalösung; zersetzt sich oberhalb 310°, ohne vorher zu schmelzen (R., SCH.). Alkalische Bleisalzlösung scheidet beim Erwärmen sofort Bleisulfid aus (R., SCH.). Verbindet sich mit Anilin zu 3-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-benzoesäure (S. 405) (R., SCH.; vgl. indessen ASCHAN, B. 17, 428).

c) N-Derivate der 3-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen, Oxo-aminen und Amino-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches keine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

**3-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, Phenylglycinnitril-m-carbonsäure**  $C_8H_7O_2N_3 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid- und Formaldehydlösung (HOUBEN, ARNOLD, B. 41, 1573). Aus der polymeren 3-Methylenamino-benzoesäure (S. 394) in verd. Salzsäure durch Schütteln mit Kaliumcyanidlösung (H., A.). — Blättchen (aus 30%igem Alkohol). F: 193°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton.

**[Phenylglycin-m-carbonsäure]-diamid**  $C_9H_{11}O_2N_3 = H_2N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 3-Amino-benzamid und Chloracetamid (LUMIERE, FERRIN, Bl. [3] 29, 966). — Krystalle. F: 201—202°. Leicht löslich in heißem Wasser; 100 Tle. kaltes Wasser lösen 0,17 Tle.

**3-Glykolylamino-benzoesäure**  $C_8H_7O_4N = HO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Glykolsäure durch langsames Erhitzen auf 150° (PELLIZZARI, G. 15, 566; A. 232, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol und siedendem Wasser, schwer in Äther. — Geht bei 220° in 1,4-Bis-[3-carboxy-phenyl]-2,5-dioxo-piperazin (Syst. No. 3587) über.

**3-[Acetoxyacetyl-amino]-benzoesäure**  $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Glykolylamino-benzoesäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., G. 15, 567; A. 232, 153). — Nadeln (aus Wasser). F: 198°. Löslich in Äther und Alkohol.

**3-Lactylamino-benzoesäure**  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Milchsäure, neben

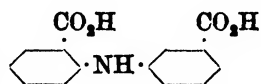
1.4-Bis-[3-carboxy-phenyl]-3.6-dioxo-2.5-dimethyl-piperazin (Syst. No. 3587) (P., G. 15, 568; A. 232, 154). — Prismen (aus Wasser). F: 161—162°. — Geht bei 240° in das erwähnte Piperazinderivat über.

3-[( $\alpha$ -Acetoxy-propionyl)-amino]-benzoesäure  $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Lactylamino-benzoesäure durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (P., G. 15, 569; A. 232, 155). — Krystallwarzen (aus Wasser). F: 148°.

$\beta$ -[3-Carboxy-anilino]-crotonsäureäthylester  $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-äthylester  $C_8H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , S. 410.

$\beta$ -[3-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril  $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-nitril  $NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , S. 410.

Diphenylamin-dicarbonensäure-(2.3')  $C_{14}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure durch Erhitzen der Alkalisalze in wäbr. Lösung mit Kupfer oder Kupfersalzen auf 115—120° (Höchster Farbw., D. R. P. 148179; C. 1904 I, 412). Aus 2-chlor-benzoesäurem Kalium und 3-Amino-benzoesäure in siedendem Isoamylalkohol in Gegenwart von wasserfreier Soda und etwas Kupferpulver (ULLMANN, A. 355, 355). — Hellbraune Nadeln (aus Alkohol). F: 296° (Zers.); unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Ligroin, leicht in heißem Alkohol; die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert beim Erwärmen blau (U.).



4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonensäure-(2.3')  $C_{14}H_9O_6N_3 = HO_2C \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure und 3-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Soda (PURGOTTI, LUNINI, G. 33 II, 332). — Gelbe Nadeln. F: 273°. Unlöslich in Wasser, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Äther, ziemlich in Essigsäure, Alkohol und Aceton.

3-Salicylamino-benzoesäure  $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure durch Erhitzen mit 1 Mol.-Gew. Salicylsäureamid auf 220° (PELLIZZARI, G. 15, 570; A. 232, 155). — Krystallpulver (aus wäbr. Alkohol). Erweicht bei 250° und schmilzt bei 261° unter teilweiser Zersetzung. Gibt mit Eisenchlorid Violettfärbung.

N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-malamid, Malanilid-dicarbonensäure-(3.3')  $C_{18}H_{16}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 4 Tln. 3-Amino-benzoesäure mit 3 Tln. krystallisierter Äpfelsäure auf 140—150°; man wäscht das Produkt mit heißem Wasser, dann mit Alkohol, löst es hierauf in Ammoniak und fällt durch Salzsäure (SCHIFF, G. 16, 37; A. 232, 166). — Pulver. Sehr schwer löslich in Wasser und Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid 3-Acetamino-benzoesäure. —  $Cu_3(C_{18}H_{16}O_6N_2)_2$  (bei 120°). Hellblaues Pulver. Unlöslich in Wasser.

N-[3-Carboxy-phenyl]-tartramsäure, Tartranilsäure-carbonsäure-(3)  $C_{11}H_{11}O_6N = HO_2C \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Tartranilsäure-carbonsäure-(3) und Tartranilid-dicarbonensäure-(3.3') (s. u.) entstehen neben ihren Anhydrierungsprodukten bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Weinsäure auf 150—160°; Tartranilsäure-carbonsäure-(3) ist in warmem Wasser löslich, Tartranilid-dicarbonensäure-(3.3') nicht (SCHIFF, G. 16, 28, 32; A. 232, 156, 161). — Krystallkrusten (aus Wasser oder Alkohol) oder fettglänzende Schuppen. — Geht beim Erhitzen in Anhydrierungsprodukte über. Das bei 160—170° entstehende Anhydrierungsprodukt läßt sich durch Erwärmen mit Anilin in Alkohol in eine Verbindung  $C_{11}H_{14}O_5N_2$  [Nadeln (aus Alkohol). F: 245—246°] überführen. Tartranilsäure-carbonsäure-(3) liefert beim Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure Tartranilid-dicarbonensäure-(3.3') (s. u.), mit 3-Amino-benzamid Tartranilid-dicarbonensäure-(3.3')-monoamid (s. u.).

N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-tartramid, Tartranilid-dicarbonensäure-(3.3')  $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [-CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . B. Bildung aus 3-Amino-benzoesäure und Weinsäure s. im vorangehenden Artikel. Entsteht auch aus Tartranilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) durch Erhitzen mit 3-Amino-benzoesäure (SCHIFF, G. 16, 35; A. 232, 164). — Krystallpulver (aus Alkohol). Leicht löslich in Natronlauge. — Geht beim Erhitzen auf 180—200° in Anhydrierungsprodukte über. —  $(H \cdot O \cdot Cu)_3C_{18}H_{16}O_6N_2$ . Blaue Krystallflocken.

Tartranilid-dicarbonensäure-(3.3')-monoamid  $C_{17}H_{15}O_6N_2 = H_2N \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erhitzen von 3 g Tartranilsäure-carbonsäure-(3) (s. o.) mit 2 g wasserfreiem 3-Amino-benzamid auf 140°; man behandelt das

Produkt mit verdünntem wäßrigem Ammoniak und fällt die Lösung durch Salzsäure (SCHIFF, *G.* 16, 35; *A.* 232, 165). — Pulver. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in siedendem Alkohol, leicht in Alkalien. —  $CuC_{18}H_{18}O_7N_2 + H_2O$ . Hellblauer Niederschlag.

$\beta$ -[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäureäthylester, Acetessigsäureäthylester-[3-carboxy-anil] bzw.  $\beta$ -[3-Carboxy-anilino]-crotonsäureäthylester  $C_{13}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 1-stdg. Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 10 g Acetessigester und 20 g 96%igem Alkohol (PELLIZZARI, *G.* 21 I, 341). — Prismen. *F.* 137°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. Zerfällt beim Erwärmen mit Wasser in 3-Amino-benzoesäure und Acetessigester.

$\beta$ -[3-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril, Acetessigsäurenitril-[3-carboxy-anil] bzw.  $\beta$ -[3-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril  $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Amino-benzoesäure und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure (v. MEYER, *C.* 1908 II, 592; *J. pr.* [2] 78, 503). — Prismatische Nadeln. *F.* 206°.

3 - [Acetoacetyl - amino] - benzoesäure, Acetessigsäure - [3 - carboxy - anilid]  $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Acetessigester; man wäscht das Produkt mit Äther und krystallisiert es aus Alkohol um (PELLIZZARI, *G.* 21 I, 343). — Krystalle. *F.* 172—173° (Zers.). Unzersetzt löslich in kalter konz. Schwefelsäure, beim Erwärmen damit erfolgt Zerfall unter Rückbildung der 3-Amino-benzoesäure. —  $AgC_{11}H_{10}O_4N$ . Pulveriger Niederschlag.

*N,N'*-Äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure], *N,N'*-Bis-[3-carboxy-phenyl]-äthylen-diamin  $C_{16}H_{16}O_4N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Bei 1-tägigem Kochen von 3-Amino-benzoesäure mit Äthylenbromid und Alkohol; man destilliert dann den Alkohol ab, wäscht den Rückstand mit warmem Wasser und krystallisiert ihn fraktioniert aus Alkohol; hierbei scheidet sich zunächst ein bei 300° nicht schmelzendes Kondensationsprodukt aus und dann die *N,N'*-Äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure] (SCHIFF, PARENTI, *G.* 14, 465; *A.* 226, 244). — Krystallpulver. *F.* 222—225°. Kaum löslich in Wasser, leicht in siedendem Alkohol, sehr leicht in Alkalien. —  $CuC_{16}H_{14}O_4N_2 + H_2O$  (über konz. Schwefelsäure getrocknet). Grünblaues Pulver. Etwas löslich in heißem Wasser.

*N,N'*-Diäthyl-*N,N'*-äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure-äthylester], *N,N'*-Äthylen-bis-[3-äthylamino-benzoesäure-äthylester], *N,N'*-Diäthyl-*N,N'*-bis-[3-carbäthoxy-phenyl]-äthylendiamin  $C_{24}H_{28}O_6N_2 = [-CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. *N,N'*-Äthylen-bis-[3-amino-benzoesäure] mit 4 Mol.-Gew. KOH, 6 Mol.-Gew. Äthyljodid und Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° (SCHIFF, PARENTI, *G.* 14, 466; *A.* 226, 247). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). *F.* 98—100°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther.

5.5'-Bis-[3-carboxy-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), „Lignonblau-m-dicarbonssäure“  $C_{28}H_{22}O_8N_2 =$   

$$OC \begin{array}{c} \diagup \\ C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) : CH \\ \diagdown \\ C(O \cdot CH_3) \end{array} = CH > C : C \begin{array}{c} \diagdown \\ CH : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H) \\ \diagup \\ C(O \cdot CH_3) \end{array} > CO.$$
 Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, *B.* 42, 1852. — *B.* Aus Cörlignon (Bd. VIII, S. 537) und 3-Amino-benzoesäure in Eisessig (L., FLATAU, *B.* 30, 241). — Der isomeren „Lignonblau-o-dicarbonssäure“ (S. 358) ganz ähnlich.

3 - [(*N*-Äthyl-glycol) - amino] - benzoesäure-methylester  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Äthylamin und 3-Chloracetamino-benzoesäure-methylester (EINHORN, OFFENHEIMER, *A.* 311, 165; *E.*, *D. R. P.* 106502; *C.* 1900 I, 883). — Krystallmasse. *F.* 68—69°. Löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Essigester. —  $C_{12}H_{16}O_4N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol durch Aceton). *F.* 193—194°.

3 - [(*N,N'*-Diäthyl-glycol) - amino] - benzoesäure-methylester  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus Diäthylamin und 3-Chloracetamino-benzoesäure-methylester (*E.*, *O.*, *A.* 311, 165; *E.*, *D. R. P.* 106502; *C.* 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol durch Äther). *F.* 177°.

**3-[3-Amino-benzamino]-benzamid**  $C_{14}H_{13}O_2N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von 3-[3-Nitro-benzamino]-benzamid (S. 397) mit Zinnchlorür (SCHULZE, A. 251, 169). — Nadeln mit 1  $H_2O$ . F: 176°. 1 Tl. der wasserfreien Verbindung löst sich bei 12° in 2777 Tln. Wasser. Unlöslich in Äther und Chloroform, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Anilin, Phenol. Gibt mit salpetriger Säure Diazoaminobenzol-dicarbonensäure-(3,3')-bis-[3-aminoformyl-anilid] (Syst. No. 2236). —  $2C_{14}H_{13}O_2N_3 + HCl + 7H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, noch schwerer in Chloroform, unlöslich in Äther. —  $2C_{14}H_{13}O_2N_3 + H_2SO_4$ . Blättchen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Chloroform.

d) N-Derivate der 3-Amino-benzoessäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Säuren.

**3-Benzolsulfamino-benzonitril, N-[3-Cyan-phenyl]-benzolsulfamid**  $C_{13}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Benzolsulfochlorid auf 3-Amino-benzonitril bei Gegenwart von etwas Soda (BOGERT, BEANS, *Am. Soc.* 26, 478). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 126,5—127° (korr.). Löslich in Aceton, Methylalkohol, Äthylalkohol, Chloroform, heißem Benzol, unlöslich in Petroläther.

**3-Thionylamino-benzoessäure-methylester**  $C_8H_9O_2NS = OS \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von 15 g 3-Amino-benzoessäure-methylester mit der 8-fachen Menge trockenem Benzol und 12 g Thionylchlorid (MICHAELIS, SIEBERT, A. 274, 250). — Krystallmasse. F: 57°.  $Kp_{90-100}$ : 212°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwerer in Petroläther.

**3-Thionylamino-benzoessäure-äthylester**  $C_9H_9O_2NS = OS \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 20-stdg. Kochen einer Lösung von 8,4 g 3-Amino-benzoessäure-äthylester in der 10-fachen Menge trockenem Benzol mit 7 g Thionylchlorid (MICHAELIS, SIEBERT, A. 274, 249). — Gelbes Öl.  $Kp_{105}$ : 195°. In jedem Verhältnis mischbar mit Äther, Benzol und Ligroin.

**[3-Carbomethoxy-phenyl]-sulfamidsäure**  $C_8H_9O_6NS = HO_3S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-benzoessäure-methylester durch Natriumdisulfit (WEIL, D. R. P. 147552; C. 1904 I, 128). — Natriumsalz. Krystalle (aus 95%igem Alkohol). Sintert von 121° ab, schmilzt ziemlich scharf bei 171—172°.

**[3-Carbäthoxy-phenyl]-sulfamidsäure**  $C_9H_{11}O_6NS = HO_3S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Nitro-benzoessäure-äthylester durch Natriumdisulfit (WEIL, D. R. P. 147552; C. 1904 I, 128). — Natriumsalz. Krystalle. F: 115—116°.

**3-Äthylnitrosamino-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man versetzt eine mäßig konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurer 3-Äthylamino-benzoessäure mit Kaliumnitrit (GRIESS, B. 5, 1039). Aus Äthyl-m-toluidin durch sukzessive Nitrosierung und Oxydation mit alkal. Kaliumpermanganatlösung (VORLÄNDER, v. SCHILLING, SCHRÖDTER, B. 34, 1645). — Gelblichweiße Blättchen (aus Wasser). F: 133—135° (V., v. SCH., SCH.). Fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in siedendem Wasser, leicht in kaltem Alkohol oder Äther (G.). Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren (G.). —  $AgC_9H_9O_3N_2$ . Weißgelbe gschseitige Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (G.).

**3-Isoamylnitrosamino-benzoessäure**  $C_{13}H_{18}O_3N_2 = ON \cdot N(C_4H_9) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus äquimolekularen Mengen des Hydrochlorids der 3-Isoamylamino-benzoessäure und Natriumnitrit in wäßr. Lösung (BAUER, EINHORN, A. 319, 336). — Gelblichweiße Blättchen (aus Benzol). F: 131—132°.

**Phosphorsäure-dimethylester-[3-carbomethoxy-anilid], [m-Amino-benzoessäure-N-phosphinsäure]-trimethylester**  $C_{10}H_{14}O_5NP = (CH_3 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid] (s. u.) und Methylalkohol (MICHAELIS, v. AREND, A. 326, 243). — Wasserhelle Flüssigkeit.  $Kp$ : 184—186°.

**Phosphorsäure-diäthylester-[3-carbäthoxy-anilid], [m-Amino-benzoessäure-N-phosphinsäure]-triäthylester**  $C_{13}H_{20}O_5NP = (C_2H_5 \cdot O)_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid] (s. u.) durch Einw. von absol. Alkohol (M., v. A., A. 326, 242). — Wasserhelle Flüssigkeit.  $Kp_{25}$ : 130—135°;  $Kp$ : 232—234°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**Phosphorsäure-dichlorid-[3-chlorformyl-anilid], „m-Amino-benzoylchlorid-N-oxychlorphosphin“**  $C_7H_5O_2NCl_2P = Cl_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Aus 8,5 g salzsaurer 3-Amino-benzoessäure in Chloroform mittels 20 g Phosphorpentachlorid (M., v. A., A. 326, 241). — Prismen. F: 109—110°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform, unlöslich in Äther und Petroläther. Wird von kaltem Wasser erst nach einiger Zeit, von heißem Wasser oder von Natronlauge rasch unter Bildung von phosphorsaurer 3-Amino-benzoessäure zersetzt.



*Substitutionsprodukte der 3-Amino-benzoesäure.*

**2-Chlor-3-amino-benzoesäure**  $C_6H_4O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung in der Wärme (HOLLEMAN, VOERMAN, R. 21, 57). Durch Erhitzen von 2-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 140–150° (BAMBERGER, B. 35, 3707). — Nadeln oder Prismen. F: 158° (Ho., V.), 160,5–161° (korr.) (Ba.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, ziemlich in Äther, schwer in Benzol (Ba.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k: 6,6 \times 10^{-4}$  (Ho., V.). — Silbersalz. Prismen. Löslich in viel heißem Wasser (Ba.). — Hydrochlorid. Prismen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich in kaltem (Ba.).

**2-Chlor-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2-Chlor-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 871) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BAMBERGER, B. 35, 3706). — Nadeln. F: 207–207,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, schwer in Äther, Benzol.

**4-Chlor-3-amino-benzoesäure**  $C_6H_4O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, A. 147, 258). Entsteht neben 6-Chlor-3-amino-benzoesäure (s. u.) beim Kochen von 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) mit Salzsäure (GRIESS, B. 19, 315; BAMBERGER, DE WERRA, B. 35, 3719). Aus 4-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° (Ba., B. 35, 3709). — Nadeln (aus Wasser). F: 212° (G.; H., BIE.), 216–217° (korr.) (Ba.). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich, schwer in kaltem (H., BIE.; Ba.), leicht löslich in Alkohol und Äther (G.). —  $Cu(C_7H_4O_2NCl)_2$ . Grüne Krystalle. Schwer löslich in Wasser (H., BIE.). —  $Pb(C_7H_4O_2NCl)_2$ . Nadeln (H., BIE.). —  $C_7H_4O_2NCl + H_2SO_4$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (H., A. 222, 184).

**4-Chlor-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 4-Chlor-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 871) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (BAMBERGER, B. 35, 3708). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 264,5–265,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther und kaltem Wasser.

**5-Chlor-3-amino-benzoesäure**  $C_6H_4O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) beim Erhitzen mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, A. 222, 90). — Nadeln (aus Wasser). F: 216°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser. —  $Cu(C_7H_4O_2NCl)_2$ . Grüner Niederschlag. —  $AgC_7H_4O_2NCl$ . Nadeln (aus viel kochendem Wasser). —  $Ba(C_7H_4O_2NCl)_2 + 4 H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich.

**6-Chlor-3-amino-benzoesäure**  $C_6H_4O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Aus 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, BIEDERMANN, A. 147, 264; HÜ., A. 222, 198). Entsteht neben 4-Chlor-3-amino-benzoesäure (s. o.), beim Kochen von 3-Azido-benzoesäure (Bd. IX, S. 418) mit Salzsäure (GRIESS, B. 19, 316; BAMBERGER, DE WERRA, B. 35, 3719). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit konz. Salzsäure auf 150–160° (Ba., B. 35, 3703). — Krystalle (aus Wasser). Krystallisiert in 2 Formen, eine wahrscheinlich monoklin sphenoidisch, die andere monoklin prismatisch (rhomboederähnlich) (JÄGER, Z. Kr. 38, 288; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 509). F: 185° (G.), 188° bis 188,5° (korr.) (Ba.).  $D^{25}_D: 1,519$  (J.). Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, ziemlich schwer in Benzol, sehr wenig in Petroläther (Ba.). Wandelt sich bei längerem Erhitzen oberhalb des Schmelzpunktes in eine indigoblaue Masse um (G.; Ba.). — Salze: HÜBNER.  $Cu(C_7H_4O_2NCl)_2 + CuO$ . Dunkelgrüner Niederschlag. —  $Pb(C_7H_4O_2NCl)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Bräunliche Nadeln (aus Wasser). Wenig löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_7H_4O_2NCl + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_7H_4O_2NCl + H_2SO_4$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. —  $C_7H_4O_2NCl + HNO_3$ . Nadeln. Leicht löslich.

**6-Chlor-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_8O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 6-Chlor-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 871) mit Kaliumpermanganat bei 80–85° in Gegenwart von Magnesiumsulfat (BAMBERGER, B. 35, 3703). — Krystalle (aus Wasser). F: 215–215,3° (korr.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, schwer in Chloroform, Benzol, sehr wenig in Petroläther.

**2,4,5-Trichlor-3-amino-benzoesäure**  $C_6H_2O_2NCl_3 = H_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$ . Vgl. hierzu S. 418.

**4-Brom-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (HÜBNER, A. 222, 179). — Nadeln (aus Wasser). F: 225°. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Cu(C_7H_5O_2NBr)_2$ . Grüner Niederschlag. Unlöslich in Wasser. —  $Pb(C_7H_5O_2NBr)_2$ . Unlöslicher Niederschlag. —  $C_7H_5O_2NBr + HCl$ . Nadeln. Wird durch Wasser zerlegt.

**5-Brom-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 5-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit Zinn und konz. Salzsäure (H., A. 222, 169). — Nadeln (aus Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol, fast unlöslich in Wasser. —  $Ca(C_7H_5O_2NBr)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_5O_2NBr)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, weniger leicht in Alkohol. —  $C_7H_5O_2NBr + HCl$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $2C_7H_5O_2NBr + H_2SO_4$ . Krystallisiert unzersetzt nur aus verdünnter Schwefelsäure.

**6-Brom-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 6-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 407) mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, BURGHARD, B. 8, 560). — Nadeln. F: 180° (H., SMITH, B. 10, 1706).

**2.4.6-Tribrom-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_3O_2NBr_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer angesäuerten wäßrigen Lösung von 3-Amino-benzoesäure (S. 383) mit Bromwasser (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 6). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Bräunung bei 169° (B., G.), 170,5° (HÜBNER, VOLLBRECHT, B. 10, 1708). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sehr leicht in Alkohol (B., G.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 85, 1618. — Zerfällt bei der Destillation größtenteils in Kohlendioxyd und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (B., G.). —  $NaC_7H_3O_2NBr_3 + 4H_2O$ . Tafeln (B., G.). —  $Ba(C_7H_3O_2NBr_3)_2 + 6H_2O$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (B., G.). — Trimethylaminsalz  $C_7H_3N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Platten (aus heißem Wasser). Schmilzt oberhalb 220° (LOYD, SUBBOROUGH, Soc. 75, 589). — Tripropylaminsalz  $C_7H_3N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Prismen (aus Alkohol). F: 141–141,5° (L., S.). — Anilinsalz  $C_6H_5N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Prismen (aus Wasser). F: 144–145° (L., S.). — Diäthylanilinsalz  $C_{10}H_{11}N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Prismen (aus Alkohol). F: 115–116° (L., S.). — 3-Brom-anilin-Salz  $C_6H_4NBr + C_7H_3O_2NBr_3$ . Nadeln (aus Benzol). F: 155–156° (L., S.). — 3-Nitro-anilinsalz  $C_6H_3O_2N_2 + C_7H_3O_2NBr_3$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 143° (L., S.). — Tribenzylaminsalz  $C_{21}H_{17}N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Prismen. F: 133° (L., S.). — Pseudocumidinsalz  $C_9H_7N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 175° (L., S.). — Dimethylpseudocumidinsalz  $C_{11}H_{17}N + 2C_7H_3O_2NBr_3$ . Nadeln (aus Benzol), Prismen (aus wäßr. Alkohol). F: 146° (S., ROBERTS, Soc. 85, 240). — Mesidinsalz  $C_9H_{13}N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Nadeln (aus Benzol). F: 167–168° (L., S.). — Dimethylmesidinsalz  $C_{11}H_{17}N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Nadeln (aus Wasser). Erweicht bei 147°, schmilzt bei 163–165°; sehr wenig löslich in Petroläther (S., ROBERTS, Soc. 85, 239). —  $\alpha$ -Naphthylaminsalz  $C_{10}H_7N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 206° (L., S.). —  $\beta$ -Naphthylaminsalz  $C_{10}H_7N + C_7H_3O_2NBr_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 142–143° (L., S.).

**x.x.x-Tribrom-3-amino-benzonitril**  $C_7H_3N_2Br_3 = H_2N \cdot C_6HBr_3 \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Brom auf 3-Amino-benzonitril in Eisessig (BOGERT, BEANS, Am. Soc. 26, 498). — Nadeln (aus Alkohol). F: 177–178°. Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Chloroform, Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Wasser, Petroläther.

**2-Jod-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_7O_2NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Jod-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 875) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat (WHEELER, LIDDLE, Am. 42, 454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 199°.

**5-Jod-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NI = H_2N \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Jod-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (WH., L., Am. 42, 504). — Strohgelbe Stifte (aus verd. Alkohol). F: 197°. Löslich in Essigsäure. Gibt ein schwer lösliches Hydrochlorid.

**x.x-Dijod-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_3O_2NI_2 = H_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben x.x'-Dijod-azobenzol-dicarbonsäure-(3.3')  $HO_2C \cdot C_6H_2I_2 \cdot N:N \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2139) beim Eintragen von Jod und Quecksilberoxyd in eine alkoh. Lösung von 3-Amino-

benzoesäure; man destilliert den Alkohol ab, zieht den Rückstand mit Soda aus und fällt die Lösung mit Salzsäure; den Niederschlag löst man in Alkohol und fällt durch Bleizucker zunächst die Azoesäure aus (BENEDIKT, B. 8, 384). — Nadeln. Zersetzt sich beim Schmelzen. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Äther. —  $KC_7H_4O_2NI_2$ . Nadeln.

**2.4.6-Triiod-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_4O_2NI_3 = H_2N \cdot C_6HI_3 \cdot CO_2H$ . B. Man tropft eine sehr verdünnte Lösung von Jod und Jodsäure in Kalilauge zu einer Lösung von 3-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure (KRETZER, B. 30, 1944). — Nadeln aus starkem, Blättchen aus verdünntem Alkohol. F: 196° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Färbt sich an der Luft bläulich.

**6-Nitroso-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_8O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO_2H$ . Ist desmotrop mit Chinon-acetimid-(4)-oxim-(1)-carbonsäure-(2)  $CH_3 \cdot CO \cdot N : C_6H_3 : (N \cdot OH) \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 803.

**2-Nitro-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Bariumhydroxyd (KAISER, B. 18, 2951). Entsteht aus 2-Nitro-3-methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 146) bei mehrstündigem Erhitzen mit wäbr. Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr auf 180° (RIEGER, B. 22, 2352). Aus 2-Nitro-3-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure (s. u.) beim Kochen mit viel Wasser (GRIESS, B. 2, 435; 5, 198; 11, 1734). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F: 156—157° (K.). Zersetzt sich gegen 195° (R.). Zerfließt in Aceton; leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Eisessig, Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin (K.). — Wird von Zinn und Salzsäure in 2,3-Diamino-benzoesäure (S. 447) übergeführt (G., B. 5, 199). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 2-Nitro-3-oxy-benzoesäure (G., B. 11, 1734). Liefert beim Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 2-Nitro-benzoesäure (G., B. 11, 1734). —  $KC_7H_4O_4N_2 + 2 H_2O$ . Tiefrote Tafeln (K.). —  $Ba(C_7H_4O_4N_2)_2 + 7 H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (G., B. 5, 199; K.).

**2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_8O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben 4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (S. 415) beim langsamen Eintragen von 25 g 3-Acetamino-benzoesäure (S. 396) in 70 g eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,54); man trennt die beiden Säuren in Form ihrer Bariumsalze; das Salz der 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure ist leichter löslich als das Salz der 4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (KAISER, B. 18, 2946, 2950). — Nadeln oder Tafeln. F: 240—241° (Zers.). Leicht löslich in heißem Alkohol, Eisessig und Aceton. —  $Ca(C_9H_7O_5N_2)_2 + 6 H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ba(C_9H_7O_5N_2)_2 + H_2O$ . Nadelchen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser.

**2-Nitro-3-ureido-benzoesäure**  $C_8H_5O_4N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. GRIESS, B. 11, 1734. — B. Bei der Einw. von starker, von salpetriger Säure freier Salpetersäure auf 3-Ureido-benzoesäure (S. 402) entsteht ein Gemisch von 2-Nitro-, 4-Nitro- und 6-Nitro-3-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure; beim Kochen dieses Gemisches mit Ammoniak werden die entsprechenden drei isomeren Nitro-ureido-benzoesäuren erhalten; zur Trennung versetzt man die heiße Lösung mit Bariumchlorid, worauf sich beim Erkalten das Bariumsalz der 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 415) abscheidet; aus dem Filtrat scheidet sich beim Konzentrieren das Bariumsalz der 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 417) aus; das Bariumsalz der 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure wird aus der Mutterlauge beim Eindampfen bis fast zur Trockne gewonnen (G., B. 5, 193). — Gelbe, sehr schwer lösliche Blättchen. Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und 2-Nitro-3-amino-benzoesäure. Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in Benzimidazol-carbonsäure-(4)  $OC \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \end{smallmatrix} C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 3696) über.

**2-Nitro-3-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure**  $C_9H_5O_4N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, A. 291, 320. — B. Aus 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) und rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, B. 5, 197). — Gelblichweiße Blättchen oder Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr leicht in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 2-Nitro-3-amino-benzoesäure (s. o.), beim Kochen mit verdünntem wäbrigem Ammoniak 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) (G.). — Bariumsalz. Gelbe Nadeln (G.).

**4-Nitro-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 147) mit wäſſr. Ammoniak auf 180° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 464). Beim Kochen von 4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Bariumhydroxydlösung (KAISER, *B.* 18, 2947). Bei kurzem Kochen von 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. u.) mit Barytwasser (ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 326). Beim Kochen von 4-Nitro-3-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure (s. u.) mit Wasser (GRIESS, *B.* 2, 435; 5, 198; 11, 1734). — Rote Blättchen oder Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter völliger Zersetzung bei 290° (TH.), 298° (K.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol und Äther (TH.). — Wird von Zinn und Salzsäure zu 3,4-Diamino-benzoesäure (S. 450) reduziert (G., *B.* 2, 435; 5, 199; K.). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 4-Nitro-3-oxym-benzoesäure (Bd. X, S. 146) (GR., *B.* 5, 856). Liefert durch Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 4-Nitro-benzoesäure (G., *B.* 11, 1734). —  $Ca(C_7H_5O_4N_2)_2 + H_2O$ . Dunkelrote Krystalle. Schwer löslich in siedendem Wasser (K.). —  $Ba(C_7H_5O_4N_2)_2 + 2 H_2O$ . Gelbrote Säulen oder Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (G., *B.* 5, 198; K.).

**Äthylester**  $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende alkoh. Lösung der 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (KAISER, *B.* 18, 2948). Aus dem Silbersalz der 4-Nitro-3-amino-benzoesäure durch Erhitzen mit Äthyljodid auf 100° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 465). — Rote Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 139° (K.; TH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Aceton und Eisessig (K.).

**Amid**  $C_7H_7O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-3-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) und alkoh. Ammoniak bei 160–170° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 465). — Rötlichgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). *F.*: 231–232°. Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Eisessig; löslich in konz. Salzsäure.

**4-Nitro-3-methylamino-benzoesäure**  $C_8H_9O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 8-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-3-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 147) mit einer 33%igen alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin auf 120–130° und Verseifen des entstandenen 4-Nitro-3-methylamino-benzoesäure-methylamids (s. u.) mit Kalilauge (TH., *J. pr.* [2] 43, 466). — Rote Tafelchen (aus Alkohol). Zersetzt sich vollständig bei 268°. Leicht löslich in Alkohol und Äther. — Kaliumsalz. Orangerote Nadeln.

**Methylamid**  $C_8H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus heißem Wasser). *F.*: 194°; schwer löslich in Äther und Benzol, leichter in Alkohol, Eisessig und heißem Wasser (TH.).

**4-Nitro-3-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_9O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* s. im Artikel 2-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (S. 414). — Gelbe Tafeln. *F.*: 205–206°; wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton (KAISER, *B.* 18, 2947). — Gibt mit Zinn und Eisessig 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3646). —  $Ca(C_9H_9O_5N_2)_2 + 7 \frac{1}{2} H_2O$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ba(C_9H_9O_5N_2)_2 + 7 H_2O$ . Haarfeine gelbe Nadeln. Leicht löslich in siedendem Wasser.

**4-Nitro-3-ureido-benzoesäure**  $C_8H_7O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* 11, 1734. — *B.* s. im Artikel 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 414). — Reinigung in Form des Bariumsalzes: ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 325. — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 220°, ohne zu schmelzen (Z., H.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Aceton, sehr schwer löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Eisessig, ziemlich leicht in kochendem Alkohol (G., *B.* 5, 194; Z., H.). — Zerfällt bei längerem Kochen mit Wasser, rascher mit Barytwasser in Kohlendioxyd, Ammoniak und 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (s. o.) (Z., H.). Zerfällt beim Kochen mit konz. Kalilauge in Kohlendioxyd und Benzotriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (G., *B.* 15, 1880). Wird von Zinn und Salzsäure in 4-Amino-3-ureido-benzoesäure (S. 453) übergeführt (G., *B.* 5, 195; Z., H.). —  $Ba(C_8H_7O_5N_3)_2$ . Gelbe Nadelchen. Sehr wenig löslich in Wasser (Z., H.).

**Methylester**  $C_9H_9O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure in Methylalkohol (ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 326). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 184°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, sehr wenig in Äther und Benzol.

**4-Nitro-3-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure**  $C_8H_5O_7N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, *A.* 291, 320. — *B.* Aus 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) und rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, *B.* 5, 197). — Nadeln. Leicht löslich in Alkohol und Äther, sehr schwer in kaltem Wasser. — Liefert beim Kochen mit Wasser 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (s. o.), beim Kochen mit verdünntem wäſſrigem Ammoniak 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.). — Bariumsalz. Gelbgrüner amorpher Niederschlag.

**5-Nitro-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3,5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 413) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende

ammoniakalische Lösung (HÜBNER, A. 222, 81). Bei 2—3-tägigem Kochen von 3,5-Dinitrobenzoesäure in absol. Alkohol mit überschüssigem Hydrazinhydrat (CURTIUS, RIEDEL, J. pr. [2] 76, 255). — Goldgelbe Prismen (aus Wasser). F: 208° (H.). Sehr leicht löslich in kochendem Eisessig, leicht in kochendem Alkohol, schwerer in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol (H.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,10 \times 10^{-4}$  (BETTMANN, Ph. Ch. 5, 388). —  $NH_4C_6H_3O_4N_2 + 3H_2O$ . Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H.). — Hydrazinsalz. Gelbrote Nadelchen (aus Alkohol). F: 207° (Zers.) (C., R.). —  $NaC_6H_3O_4N_2 + H_2O$ . Alizarinrote Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (H.). —  $AgC_6H_3O_4N_2 + H_2O$ . Gelbe Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser; verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (H.). —  $Ca(C_6H_3O_4N_2)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Hellbraungelbe Prismen. Leicht löslich in kaltem Wasser (H.). —  $Ba(C_6H_3O_4N_2)_2 + 4H_2O$ . Goldgelbe Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.). —  $Pb(C_6H_3O_4N_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Orangefarbene Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (H.).

Methylester  $C_6H_4O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die mit konz. Ammoniak versetzte heiße alkoholische Lösung von 3,5-Dinitrobenzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 414) (HERBE, B. 28, 596; COHEN, MC CANDLESH, Soc. 87, 1267). — Gelbe Nadeln (aus Wasser), Prismen (aus Alkohol). F: 158—160° (Co., Mc C.), 160° (H.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, etwas schwerer in Benzol (H.). — Thionylchlorid erzeugt 5-Nitro-3-thionylamino-benzoesäure-methylester (S. 417) (H.).

Äthylester  $C_6H_4O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure mit alkoh. Salzsäure (CURTIUS, RIEDEL, J. pr. [2] 76, 255). Aus 3,5-Dinitrobenzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 414) mit Schwefelammonium (HÜBNER, A. 222, 84; HERBE, B. 28, 595). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 155° (Hü.; C., R.; H.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser (Hü.).

Hydrazid  $C_7H_5O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Aus 3 g 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) in 30 ccm absol. Alkohol bei 24-stdg. Kochen mit 4 g Hydrazinhydrat (CURTIUS, RIEDEL, J. pr. [2] 76, 256). Bei 20—24-stdg. Kochen von 10 g 3,5-Dinitrobenzoesäure-äthylester in 30 ccm Alkohol mit 15 g Hydrazinhydrat (C., R., J. pr. [2] 76, 252). — Rotgelbe Blättchen (aus Wasser). F: 221°. Löslich in Eisessig, schwer löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Ligroin. Löslich in heißem Wasser, Alkalien und Säuren. — Die wäßr. Lösung reduziert in der Wärme Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silberlösung. Gibt mit Natriumnitrit in verd. Essigsäure 5-Nitro-3-oxy-benzazid (Bd. X, S. 147). —  $C_7H_5O_4N_4 + 2HCl$ . Bräunliche Krystalle (aus konz. Salzsäure). F: 221—222°. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon]  $C_{10}H_{11}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (s. o.) in heißem Wasser beim Schütteln mit Aceton (C., R., J. pr. [2] 76, 258). — Goldgelbe Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 208°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon]  $C_{11}H_{11}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (s. o.) in heißem Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd unter Zusatz von etwas Salzsäure (C., R., J. pr. [2] 76, 257). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 247—248°. Unlöslich in Wasser und Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-[3-nitro-benzalhydrazid], 3-Nitro-benzaldehyd-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon]  $C_{14}H_{11}O_6N_6 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_3(NO_2)$ . B. Aus 1 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid und 1 g 3-Nitro-benzaldehyd in heißem Wasser (C., R., J. pr. [2] 76, 258). — Gelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 240°. Unlöslich in Wasser und Äther.

5-Nitro-3-amino-benzoesäure-[3-oxy-benzalhydrazid], 3-Oxy-benzaldehyd-[5-nitro-3-amino-benzoylhydrazon]  $C_{14}H_{11}O_7N_6 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus 1 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid und 1 g 3-Oxy-benzaldehyd in heißem Wasser (C., R., J. pr. [2] 76, 257). — Rotbraune Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 242°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

N,N'-Bis-[5-nitro-3-amino-benzoyl]-hydrazin  $C_{14}H_{11}O_6N_6 = [H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH]_2$ . B. Aus 4 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid beim Kochen mit Jod in Alkohol (C., R., J. pr. [2] 76, 262). — Gelber feinkörniger Körper. F: 263—264°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; löslich in Säuren und Alkalien. — Wird von alkoh. Salzsäure im Druckrohr bei 100° unter Bildung von Hydrazin gespalten.

5-Nitro-3-äthylamino-benzoesäure  $C_7H_9O_4N_2 = C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure und Äthylbromid (HÜBNER, ROLLWAGE, B. 10, 1704). —

Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 208°. In Wasser sehr schwer löslich. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Hellrote Nadeln.

**5-Nitro-3-acetamino-benzoesäure-methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester und Acetylchlorid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1268). — Farblose Krystalle. F: 165–167°.

**N,N'-Diacetyl-N-[5-nitro-3-acetamino-benzoyl]-hydrazin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus 1 g 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid (S. 416) beim Erwärmen mit 3 g Essigsäureanhydrid (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] 76, 258). — Schwefelgelbe Würzchen (aus Wasser). F: 256°. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Eisessig, Alkohol und Wasser.

**5-Nitro-3-benzamino-benzoesäure-methylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester und Benzoylchlorid (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1268). — F: 178°.

**N-Benzoyl-N'-[5-nitro-3-benzamino-benzoyl]-hydrazin**  $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{O}_6\text{N}_4 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ . B. Aus 5-Nitro-3-amino-benzhydrazid mit Benzoylchlorid und Natronlauge (CURTIUS, RIEDEL, *J. pr.* [2] 76, 259). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

**5-Nitro-3-ureido-benzoesäure**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben ms-[5-Nitro-3-carboxy-phenyl]-biuret (s. u.) durch Eintragen von 5-Nitro-3-amino-benzoesäure in eine kalte wäßrige Lösung von Kaliumcyanat und Erwärmen auf 50–60° (GRIESS, *B.* 17, 2184). — Hellgelbe Nadeln mit  $1\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, fast gar nicht in kaltem. Sehr mäßig löslich in Äther, löst sich in Alkohol leichter als in Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Warzen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem.

**ms-[5-Nitro-3-carboxy-phenyl]-biuret**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_6\text{N}_4 = (\text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Entsteht neben 5-Nitro-3-ureido-benzoesäure (s. o.) aus 5-Nitro-3-amino-benzoesäure und Kaliumcyanat (G., *B.* 17, 2186). — Nadeln oder Blättchen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  (aus Alkohol). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in kochendem Alkohol oder Äther. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 7\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Hellgelbe Kügelchen oder Nadelchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol.

**5-Nitro-3-thionylamino-benzoesäure-methylester**  $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_2\text{S} = \text{OS}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Bei 2–3-stdg. Kochen von 10 g 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-methylester mit 80 g Benzol und 6 g Thionylchlorid (HERRE, *B.* 28, 596). — Gelbe Krystalle (aus Petroläther). F: 55–56°.

**5-Nitro-3-thionylamino-benzoesäure-äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2\text{S} = \text{OS}\cdot\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei 2–3-stdg. Kochen von 15 g 5-Nitro-3-amino-benzoesäure-äthylester, gelöst in 150 g Benzol, mit 8 g Thionylchlorid (H., *B.* 28, 596). — Gelbe Blättchen. F: 48° bis 49°. Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Petroläther.

**6-Nitro-3-amino-benzoesäure**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* 91, 1259). Beim Kochen von 6-Nitro-3-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 418) mit Wasser (GRIESS, *B.* 5, 198). — Gelbe Nadeln oder Prismen (aus Wasser). F: 235° (Zers.) (H., MI.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (G., *B.* 5, 198). — Liefert beim Kochen mit Kalilauge 6-Nitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 147) (G., *B.* 11, 1733). Gibt beim Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 2-Nitro-benzoesäure (G., *B.* 11, 1734). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Rotgelbe Nadeln. In kaltem Wasser leicht löslich (G., *B.* 5, 198).

**6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure**  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Man oxydiert 50 g 6-Nitro-3-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 877), in 1 l Wasser suspendiert, mit 75 g gepulvertem Kaliumpermanganat unter Einleiten von Wasserdampf (HEWITT, MITCHELL, *Soc.* 91, 1258). Durch Oxydation des 6-Nitro-3-acetamino-benzaldehyds (S. 29) mit Kaliumpermanganat (FRIEDLÄNDER, FRITSCH, *M.* 24, 7). Aus 3-Acetamino-benzoesäure durch Nitrierung in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpetersäure (BAYER & Co., D. R. P. 104495; *C.* 1899 II, 951). — Bräunliche Krystalle (aus Wasser), Nadeln (aus Eisessig). F: 210–220° (Zers.) (H., MI.), 225° (FRIE., FRITSCH). Leicht löslich in organischen Mitteln (H., MI.).

**6-Nitro-3-ureido-benzoesäure**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . Zur Konstitution vgl. GRIESS, *B.* 11, 1734. — B. s. im Artikel 2-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 414). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem und in Äther (G., *B.* 5, 194). Geht beim Behandeln mit Zinn und Salzsäure in 2-Amino-5-ureido-benzoesäure (S. 449) über (G., *B.* 5, 195). — Die Salze sind meist schwer löslich (G., *B.* 5, 194).



**6-Nitro-3-[( $\omega$ -nitro-ureido)-benzoesäure**  $C_8H_6O_7N_4 = O_2N \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. ZINCK, A. 291, 320. — B. Aus 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure und rauchender, von salpetriger Säure freier Salpetersäure (GRIESS, B. 5, 197). — Gelblich-weiße Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Äther (G.). — Liefert beim Kochen mit Wasser 6-Nitro-3-amino-benzoesäure, beim Kochen mit verdünntem wäbrigem Ammoniak 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure (G.). Selbst eine sehr verdünnte ammoniakalische Lösung der Säure gibt mit Bariumchlorid einen hellgelben Niederschlag, aus mikroskopischen Krystallen bestehend (G.).

**5-Azido-3-amino-benzoesäure, 5-Triazo-3-amino-benzoesäure**  $C_8H_6O_7N_4 = H_2N \cdot C_6H_4(N_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von [5-Azido-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure (s. u.) mit verd. Kalilauge (GRIESS, B. 21, 1562). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. —  $C_8H_6O_7N_4 + HCl$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $2C_8H_6O_7N_4 + 2HCl + PtCl_4$ . Weißgelbe Warzen.

[5-Azido-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure, [5-Triazo-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure  $C_8H_6O_7N_4 = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(N_3) \cdot CO_2H$ . B. Man übergießt [5-Amino-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure (S. 454) mit viel überschüssiger Salzsäure, gibt dann Natriumnitrit, hierauf Brom und Bromwasserstoffsäure hinzu; das gefällte Diazonium-Perbromid trägt man in Ammoniak ein und fällt die Lösung durch Salzsäure (GRIESS, B. 21, 1562). — Gelblichweiße Würzchen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

*Derivat eines Schwefelanalogs der 3-Amino-benzoesäure.*

**3-Amino-thiobenzamid**  $C_7H_7N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(SH) : NH$ . B. Bei längerem Behandeln von 3-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 385) mit Schwefelammonium (HOFMANN, J. 1860, 353). Aus 3-Amino-benzonitril mit wäbr. Schwefelammonium (H., B. 1, 197), besser durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium unter Druck auf  $100^\circ$  (JUNGHAHN, BUNIMOWICZ, B. 35, 3934). — Nadeln oder Blätter (aus Wasser). F:  $139^\circ$  (J., B.). Leicht löslich in Alkohol und Äther (H., J. 1860, 353). Verbindet sich mit Säuren (H., J. 1860, 353). — Mit alkoh. Jodlösung entsteht 3.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4-thiodiazol  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \\ \diagdown \end{smallmatrix} S \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 4608) (WANSTRAT, B. 6, 333; vgl. H., GABRIEL, B. 25, 1578). Bei der Einw. von Hydrazinhydrat entstehen 2.5-Bis-[3-amino-phenyl]-1.3.4-thiodiazol  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} S \\ \diagup \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} S \\ \diagdown \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 4608) und 3.6-Bis-[3-amino-phenyl]-1.2.4.5-tetrazindihydrid  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C \begin{smallmatrix} NH \cdot NH \\ \diagup \quad \diagdown \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} N \cdot N \\ \diagdown \quad \diagup \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 4177) (J., B.).

Aminobenzoesäure-Derivat, von dem es unbestimmt ist, ob es von 2- oder 3-Amino-benzoesäure abzuleiten ist.

**3.4.6-Trichlor-2-amino-benzoesäure, 3.4.6-Trichlor-anthranilsäure oder 2.4.5-Trichlor-3-amino-benzoesäure**  $C_7H_3Cl_3O_2N = H_2N \cdot C_6HCl_3 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 2.4.5-Trichlor-x-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 405) mit Zinn und überschüssiger konzentrierter Salzsäure (BEILSTEIN, KUHLEBERG, A. 152, 240). — Nadeln (aus Wasser). F:  $210^\circ$ . In kochendem Wasser schwer löslich. Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren. —  $Ba(C_7H_3Cl_3O_2N)_2 + 3H_2O$ . Säulen. Ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser.

**4-Amino-benzoesäure und ihre Derivate.**

**4-Amino-benzoesäure, p-Amino-benzoesäure**  $C_7H_7O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

*Bildung.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389) mit Schwefelammonium (G. FISCHER, A. 127, 142) oder besser mit Zinn und Salzsäure (WILBRAND, BEILSTEIN, A. 128, 264; WIDMANN, A. 198, 233). 4-Acetamino-benzoesäure (S. 432) entsteht bei der Oxydation von Acet-p-toluidid (Bd. XII, S. 920) mit Kaliumpermanganat (A. W. HOFMANN, B. 9, 1303; KAISER, B. 18, 2943) oder Calciumpermanganat (ULLMANN, UZBAKHIAN, B. 36, 1801); zur Überführung in 4-Amino-benzoesäure kocht man die 4-Acetamino-benzoesäure mit konz. Salzsäure (A. W. H.; K.). 4-Benzamino-benzoesäure entsteht bei allmählichem Zusatz von Chromsäure zu einer heiß gesättigten Lösung von Benz-p-toluidid (Bd. XII, S. 926) in Essigsäure; man zerlegt die 4-Benzamino-benzoesäure durch mehrstündiges Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Rohr auf  $150\text{--}170^\circ$  (BRÜCKNER, A. 206, 128). Man oxydiert N-p-Tolyl-succinimid (Syst. No. 3201) in heißer wäbr. Lösung mit Kaliumpermanganat und verseift die entstandene N-[4-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure (S. 433) durch Kochen mit schwach rauchender Salzsäure (MICHAEL, B. 10, 577, 578). Bei der Oxydation von 3-Jod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit Permanganat in Gegenwart von

Magnesiumsulfat entsteht 3-Jod-4-acetamino-benzoesäure; sie gibt beim Kochen mit konz. Salzsäure 4-Amino-benzoesäure, neben 3,5-Dijod-4-amino-benzoesäure (S. 439) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 453, 454). Wird Acet-p-toluidin Hunden oder Kaninchen eingegeben, so geht es in den Harn als 4-Acetamino-benzoesäure über (JAFFÉ, HILBERT, *H.* 12, 308). Nach Verfütterung von 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) an Kaninchen findet sich im Harn eine Verbindung von 4-Acetamino-benzoesäure mit 4-Nitro-benzoesäure (S. 432) (COHN, *B.* 25, 2463; *H.* 17, 295).

**Physikalische Eigenschaften.** Monoklin prismatisch (NEGRI, *G.* 26 I, 68; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 509). F: 186–187° (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 285; WIDMANN, *A.* 183, 234). Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr leicht in Alkohol (WIL., BEI.). Es lösen je 10 ccm: Wasser bei 12,8° 0,034 g, 90-volumprozentiger Alkohol bei 9,6° 1,13 g, Äther bei 5,8° 0,821 g, Benzol bei 11,4° 0,006 g, Eisessig bei 12,5° 0,81 g, Essigester bei 9,5° 0,7048 g, Schwefelkohlenstoff bei 9,5° 0,001 g (OECHSNER DE CONINCK, *A. ch.* [7] 4, 536). 4-Amino-benzoesäure ist unlöslich in Petroläther (OE. DE C.). Wärmetönung beim Lösen von 4-Amino-benzoesäure in organischen Flüssigkeiten: TIMOFEEJEW, *C.* 1905 II, 436. Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* 21, 374, in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* 85, 1618. Absorption der wäßr. Lösung im Ultraviolett: MAGINI, *R. A. L.* [5] 12 II, 260; *C.* 1904 II, 935. Die alkoh. Lösung zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft violettblaue Phosphoreszenz (DZIERZBICKI, KOWALSKI, *C.* 1909 II, 959, 1618). Innere Reibung: KULLGREN, *Öf. Sv.* 1896, 649. Elektrische Leitfähigkeit bei 25°: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 262; bei verschiedenen Temperaturen: WHITE, JONES, *Am.* 42, 534. Konstante der sauren Dissoziation  $k_a$  bei 25°:  $1,15 \times 10^{-5}$  (bestimmt durch Zersetzung von Diazoesäureester) (HOLMBERG, *Ph. Ch.* 62, 728),  $1,21 \times 10^{-5}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung) (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 564; berechnet von WALKER, *Ph. Ch.* 51, 709); Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 25°:  $2,33 \times 10^{-12}$  (berechnet aus dem Grad der Hydrolyse des salzsauren Salzes, der durch Verseifung von Äthylacetat ermittelt wurde) (WINK., *Ph. Ch.* 36, 564, 581; berechnet von LUNDÉN, *Ph. Ch.* 54, 561; vgl. WALKER, *Ph. Ch.* 49, 93). Grad der Farbveränderung von Methylorange und 4-Dimethylamino-azobenzol als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 163; SALM, *Ph. Ch.* 63, 102. 4-Amino-benzoesäure reagiert gegen Methylorange sauer (IMBERT, ASTRUC, *C. r.* 130, 37; vgl. BERTHELOT, *C. r.* 132, 1380). Verhält sich bei der Titration mit Alkalilauge gegen Phenolphthalein, Lackmus und Poirrierblau als einbasische Säure (H. MEYER, *M.* 21, 929; BER., *C. r.* 132, 1380; *A. ch.* [7] 25, 56). Wärmetönung beim Neutralisieren mit Natronlauge: ALEXEJEW, WERNER, *JK.* 21, 486; *Bl.* [3] 2, 724.

**Chemisches Verhalten.** 4-Amino-benzoesäure wird in wäßr. Lösung durch unterbromig-saures Natrium in p-Azobenzoesäure (Syst. No. 2139) übergeführt (MEIGEN, NOTTEBOHM, *B.* 39, 745). Geschwindigkeit der Oxydation der 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumpermanganat: BRADSHAW, *Am.* 35, 332. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 200° entstehen Benzoesäure, Ammoniak und Kohlendioxyd (KWISDA, *M.* 12, 428). Bei der Reduktion mit Natriumamalgam in saurer Lösung entstehen kleinere Mengen 4-Amino-benzylalkohol (Bd. XIII, S. 620) (LANGGUTH, *B.* 38, 2064). Bei der Einw. von Natrium in siedendem Amylalkohol entstehen Hexahydrobenzoesäure (Bd. IX, S. 7) und daneben geringe Mengen von 4-Amino-hexahydrobenzoesäure (S. 301) und von Valeriansäure und einer ungesättigten Säure (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2833; EIN., *D. R. P.* 82441; *Frül.* 4, 1317). 4-Amino-benzoesäure liefert mit Salzsäure und Kaliumchlorat Chloranil (Bd. VII, S. 636) (WIDMANN). Gibt mit Bromwasser 3,5-Dibrom-4-amino-benzoesäure (S. 438) und 2,4,6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 139, 2). Bei der Einw. von Jod auf die wäßr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Amino-benzoesäure entsteht 4-Jod-anilin (Bd. XII, S. 670) (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 457). Beim Einleiten der äquimolekularen Menge dampfförmigen Chlorjods (ICl) in eine Lösung von 4-Amino-benzoesäure in wenig kalter Salzsäure entsteht 3-Jod-4-amino-benzoesäure (S. 438) (WHEELER, L.). Beim Behandeln einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure in stark überschüssiger verdünnter Salzsäure mit 2 Mol.-Gew. Chlorjod entsteht 3,5-Dijod-4-amino-benzoesäure (S. 439) (MICHAEL, NORTON, *Am.* 1, 264; vgl. WHEELER, L.). Versetzt man die kaltgesättigte alkoholische Lösung der 4-Amino-benzoesäure mit einer Lösung von nitrosen Gasen (aus Arsenitriox und Salpetersäure) in Alkohol, so entsteht Diazoaminobenzol-dicarbonensäure-(4,4') (Syst. No. 2236) (WILBRAND, BEILSTEIN, *A.* 128, 269; vgl. auch GRIESS, *Z.* 1864, 462; *J.* 1864, 353). Beim Behandeln der Lösung von 4-Amino-benzoesäure in 120–150 Tln. siedendem Wasser mit nitrosen Gasen erhält man 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) (G. FISCHER, *A.* 127, 145). Durch Einw. von Isoamylnitrit auf salzsaure 4-Amino-benzoesäure in etwas saurer alkoh. Lösung entsteht p-Carboxy-benzoldiazoniumchlorid (Syst. No. 2201) (EULER, *A.* 325, 302). 4-Amino-benzoesäure wird von rauchender Salpetersäure heftig angegriffen und in Pikrinsäure umgewandelt (BEI., GEL., *A.* 139, 13). 4-Amino-benzoesäure wird von mäßig starker Salzsäure bei 180° vollständig in Anilin und Kohlendioxyd zerlegt (WEITH, *B.* 12, 105). Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd (OECHSNER DE CONINCK,

RAYNAUD, C. r. 136, 817). Mit rauchender Schwefelsäure bei 170—190° gibt 4-Amino-benzoesäure 6.6'-Diamino-diphenylsulfon-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 1911) (MICHAEL, NORTON, B. 10, 581; BOBERT, Privatmitteilung). Aus salzsaurer 4-Amino-benzoesäure und Phosphor-pentachlorid in Chloroform entsteht Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid] (S. 437) (MICHAELIS, v. AREND, A. 326, 243). Reaktion von 4-Amino-benzoesäure mit Phosphor-pentachlorid im geschlossenen Rohr bei 125°: PROKERING, *Proc. Royal Soc. London* 60, 345; J. 1897, 2757.

Bei der Einw. von Methyljodid auf 4-Amino-benzoesäure in Methylalkohol bei Gegenwart von Alkalilauge wurden erhalten: 4-Methylamino-benzoesäure (S. 426) (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 196; JAFFÉ, H. 48, 394; B. 38, 1209; JOHNSTON, *Proc. Royal Soc. London, ser. A.* 78, 87; C. 1908 II, 1006), 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) (MICHAEL, B. 9, 401; MICHAEL, WING; LAUTH, *Bl.* [3] 9, 976; WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 411 Anm.; 415; JAFFÉ, B. 38, 1209) und Trimethyl-p-benzetain (S. 428) (MICHAEL, WING; WILLST., K.; JOHNSTON). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 3 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in Alkohol unter Rückfluß erhält man 4-Diäthylamino-benzoesäure und geringe Mengen 4-Monoäthylamino-benzoesäure (MICHAEL, GRADMAN, B. 9, 1913). Bei mehrtägigem Stehen von 4-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung mit 3 Mol.-Gew. Äthyljodid und überschüssigem Kaliumhydroxyd in der Kälte entstehen 4-Diäthylamino-benzoesäure und Diäthylamino-benzoesäure-äthylester (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 197). Aus 4-Amino-benzoesäure in Alkohol gelöst und 3 Mol.-Gew. Allyljodid in Gegenwart von überschüssigem Alkali entsteht nur 4-Diallylamino-benzoesäure (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 198). 4-Amino-benzoesäure liefert mit Pikrylchlorid in Alkohol 4-Pikrylamino-benzoesäure (S. 429) (WEDKIND, B. 33, 431). Gibt mit Pentamethyldibromid (Bd. I, S. 131) 4-Piperidino-benzoesäure (Syst. No. 3038) (SCHOLTZ, WASSERMANN, B. 40, 858). Aus 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, -S. 590) und 3 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure in heißem Toluol oder besser in Chloroform bei Zimmertemperatur entsteht 4-[Diphenylmethyl-en-amino]-benzoesäure (S. 430) (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3522). Durch 6-stdg. Kochen einer mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 4-Amino-benzoesäure in der 10-fachen Menge Methylalkohol am Rückflußkühler entsteht 4-Amino-benzoesäure-methylester (S. 422) (EINKORN, OFFENHEIMER, A. 311, 158). Beim Schütteln von 4-Amino-benzoesäure, gelöst in verdünnter Natronlauge, mit der äquimolekularen Menge Dimethylsulfat in der Kälte entsteht 4-Methylamino-benzoesäure (JOHNSTON, *Proc. Royal Soc. London, ser. A.* 78, 87); in der Wärme erhält man daneben 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3739). Leitet man in eine Mischung von 4-Amino-benzoesäure und absol. Alkohol trocknen Chlorwasserstoff ein, so entsteht 4-Amino-benzoesäure-äthylester (S. 422) (H. SAL-KOWSKI, B. 28, 1921 Anm.; VORLÄNDER, MEYER, A. 320, 135). Geschwindigkeit der Veresterung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, M. 27, 1031. Erhitzt man 4-Amino-benzoesäure mit 4-Nitro-benzoesäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure unter Rückfluß, so erhält man Chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3257) (SCHLOSSER, SKRAUP, M. 2, 526). Versetzt man 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure in wenig Alkohol mit  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. 27,56%iger Formaldehydlösung, so entsteht N.N'-Methylen-bis-[4-amino-benzoesäure] (S. 430) (BISCHOFF, REINFELD, B. 36, 52). Schüttelt man eine Lösung von 4-Amino-benzoesäure mit (überschüssiger?) 40%iger Formaldehydlösung, so wird eine (polymere) 4-Methylenamino-benzoesäure (S. 430) gebildet (H. EULER, A. EULER, C. 1905 I, 941). Eine (polymere) 4-Methylenamino-benzoesäure (S. 430) entsteht auch, wenn man 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Chlordimethylsulfat (Bd. I, S. 582) in Eisessig erhitzt (HOUBEN, ARNOLD, B. 41, 1571). 4-Amino-benzoesäure, in möglichst wenig warmer verdünnter Salzsäure gelöst, gibt, mit Formaldehydlösung und Kaliumcyanid versetzt, 4-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure (S. 435) (HOU., AB., B. 41, 1572). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit Paraldehyd (Syst. No. 2652) und konz. Salzsäure bildet sich 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(6) (Syst. No. 3256) (DOEBNER, v. MILLER, B. 17, 939). Beim Kochen von 2 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Chloral in Benzol erhält man N.N'-[ $\beta,\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[4-amino-benzoesäure] (S. 430) (WHEELER, JORDAN, *Am. Soc.* 31, 939). 4-Amino-benzoesäure gibt mit Benzaldehyd in Alkohol 4-Benzalamino-benzoesäure (S. 430) (MANCHOT, FURLONG, B. 42, 4389). Durch Kondensation von 4-Amino-benzoesäure mit 4-Nitroso-benzaldehyd (Bd. VII, S. 242) in siedendem Eisessig entsteht 4-Formyl- $\alpha$ -benzyl-carbonsäure-(4')  $OHC \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2139) (ALWAY, BOWMER, B. 38, 2520; *Am. Soc.* 27, 1117). Benzoylaldehyd (Bd. VIII, S. 241) wird von 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Salzsäure addiert unter Bildung des Hydrochlorids der 4-[ $\beta,\beta,\alpha$ -Trioxyl-benzylamino]-benzoesäure (S. 431) (GATTERMANN, A. 357, 336). Beide gelinden Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit konz. Ameisensäure (D: 1,2) entsteht 4-Formamino-benzoesäure (ZERRA, B. 33, 3633). Läßt man Orthoameisensäureäthylester (Bd. II, S. 20) auf 4-Amino-benzoesäure auf dem Wasserbad einwirken, so erhält man N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-formamidin (S. 432) (GOLDSCHMIDT, *Oh. Z.* 26, 743). Einw. von Kaliumcyanid und Formaldehyd auf 4-Amino-benzoesäure siehe oben. 4-Amino-benzoesäure gibt beim

Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig 4-Acetamino-benzoesäure (RITZERT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; C. 1904 I, 1587). 4-Acetamino-benzoesäure entsteht auch bei Behandlung eines Neutralsalzes der 4-Amino-benzoesäure in wäbr. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Höchstes Farb., D. R. P. 129000; C. 1902 I, 686). Kocht man 4-Amino-benzoesäure mit Chloressigsäure und Soda in Wasser, so entsteht Phenylglycin-p-carbonsäure (S. 435) (MAUTHNER, SUDA, M. 11, 380). Durch Erhitzen der Alkalisalze von 4-Amino-benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure in wäbr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen im Druckgefäß auf 115–120° (Höchstes Farb., D. R. P. 148179; C. 1904 I, 412) oder durch Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure und 2-chlor-benzoesäurem Kalium in Amylalkohol bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumcarbonat und etwas Kupfer unter Rückfluß (ULLMANN, Hoz, A. 355, 356) entsteht Diphenylamin-dicarbonssäure-(2.4') (S. 435). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure und Malonsäurediäthylester auf 165–170° entsteht N,N'-Malonyl-bis-[4-amino-benzoesäure] (S. 433) (v. POLLACK, M. 26, 327). Bindung von Kohlendioxyd an 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von Kalkmilch: STEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 432. Bei der Einw. von Kaliumcyanat auf salzsaure 4-Amino-benzoesäure in wäbr. Lösung entsteht 4-Ureido-benzoesäure (GRIESS, J. pr. [2] 5, 370; ZINCKE, HELMERT, A. 291, 329). Beim Zusammenschmelzen von 4-Amino-benzoesäure und Harnstoff entstehen 4-Ureido-benzoesäure (S. 434) und Carbanilid-dicarbonssäure-(4.4') (S. 434) (GRIESS, J. pr. [2] 5, 369). Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit Methylharnstoff auf 110–115° erhält man 4-[ω-Methyl-ureido]-benzoesäure, 4-Ureido-benzoesäure und Carbanilid-dicarbonssäure-(4.4') (GUARESCHI, B. 25 Ref., 327, 328). Einw. von Carbodiphenylimid auf 4-Amino-benzoesäure s. u. Reaktion der 4-Amino-benzoesäure mit Glyoxylsäure: BOETTINGER, Ar. 233, 206. 4-Amino-benzoesäure liefert mit Brenztraubensäure und Acetaldehyd in absol. Alkohol beim Erwärmen am Rückflußkühler 2-Methyl-chinolin-dicarbonssäure-(4.6) (Syst. No. 3290) (v. MILLER, MEYER, B. 23, 2262). Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure mit Benzaldehyd und Brenztraubensäure in alkoh. Lösung wird N-[4-Carboxy-phenyl]-β-[4-carboxy-phenylimino]-α'-phenyl-

α-pyrrolidon  $\text{H}_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Syst. No. 3221) gebildet (DOEBNER,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \text{---} \text{N}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \text{---} \text{CO}$

FETTBACK, A. 281, 4; vgl. v. GARZAROLI-THURNLACKER, M. 20, 487; SIMON, A. ch. [8] 12, 17; BORSCHKE, B. 41, 3886). Beim Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) auf dem Wasserbad bildet sich Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (S. 435), in Gegenwart von etwas Pyridin das β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-[4-carboxy-anilid] bzw. β-[4-Carboxyanilino]-crotonsäure-[4-carboxy-anilid] (TROEGER, J. pr. [2] 60, 508). 4-Amino-benzoesäure gibt mit α-Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) bei kurzem Erwärmen α-Chlor-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid], bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad α-Oxy-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (Tr., J. pr. [2] 60, 516, 519). Erhitzt man 4-Amino-benzoesäure mit Methylacetessigsäureäthylester allein, so entsteht in äußerst geringer Ausbeute α-Methyl-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (S. 436) (Tr., J. pr. [2] 60, 511). Erhitzt man die genannten Verbindungen in Gegenwart von etwas Pyridin, so bildet sich Carbanilid-dicarbonssäure-(4.4') (Tr., J. pr. 60, 513). Aus 4-Amino-benzoesäure und Diacetonnitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure entsteht das β-[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril bzw. β-[4-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril (S. 435) (v. MEYER, C. 1908 II, 592; J. pr. [2] 78, 503).

4-Amino-benzoesäure gibt mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge 4-Benzolsulfamino-benzoesäure (S. 437) (SCHROETER, B. 40, 1615). Durch Erhitzen von 4-amino-benzoesäurem Natrium mit — nicht näher beschriebenen — Diäthyl-[β-chlor-äthyl]-amin entsteht 4-Amino-benzoesäure-[β-diäthylamino-äthyl]-ester (S. 424) (MEYER, D. R. P. 189335; C. 1907 II, 2003). Dieselbe Verbindung entsteht bei der Reaktion der 4-Amino-benzoesäure mit β-Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) (Höchstes Farb., D. R. P. 180291; Frdl. 8, 998; C. 1907 I, 1365). Erhitzt man äquimolekulare Mengen 4-Amino-benzoesäure und Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) in Benzol, so erhält man 4-[ω-Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid (S. 434) (BUSCH, BLUME, PUNGS, J. pr. [2] 79, 539). Bei 4-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen von 4-Amino-benzoesäure und 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (MICHLENS Hydrol) (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol auf dem Wasserbad bildet sich N-[4-Carboxy-phenyl]-leukauramin (S. 436) (MÖHLAU, HEINZE, B. 35, 374).

Aus 4-Amino-benzoesäure und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) im geschlossenen Rohr bei 50° entsteht 4-[β-Oxy-äthylamino]-benzoesäure (S. 430) (LADENBURG, B. 6, 130). Einw. von Paraldehyd auf 4-Amino-benzoesäure s. S. 420. Kondensation von 4-Amino-benzoesäure mit Gallocyaninfarbstoffen: Höchstes Farb., D. R. P. 166679; C. 1906 I, 620.

**Biochemisches Verhalten.** 4-Amino-benzoesäure passiert den Tierkörper unverändert (HILDEBRANDT, B. Ph. P. 3, 371; vgl. GIBBS, HARE, Am. 11, 446).

**Verwendung.** Verwendung der 4-Amino-benzoesäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: Soc. St. Denis, D. R. P. 29991; Frdl. 1, 539; BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 86314; Frdl. 3, 614, 617, 620; 4, 795; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 76127; Frdl. 3, 746. **Farbenreaktionen** der 4-Amino-benzoesäure: OCHSNER DE CONINCK, C. r. 117, 118; 120, 100; A. ch. [7] 4, 529.

Salze. Kupfersalz. Dunkelgrüner körniger Niederschlag (BEILSTEIN, GEITNER, A. 139, 16). —  $Ba(C_7H_5O_2N)_2$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser (BEIL., G.). —  $CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot Pb \cdot C_7H_5O_2N$ . Krystallinischer Niederschlag, der beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 4-Amino-benzoesäure mit Bleiacetat ausfällt (LADENBURG, B. 6, 130). —  $C_7H_5O_2N + 2 H.F$ . Nadeln (WEINLAND, LEWKOWITZ, Z. a. Ch. 45, 50). —  $C_7H_5O_2N + HCl$ . Blätter oder Säulen (WILBRAND, BEILSTEIN, A. 128, 265). —  $2 C_7H_5O_2N + H_2SO_4$ . Krystallbüschel (aus schwefelsäurehaltigem Wasser) (BEIL., G.). Blättchen (aus 50%igem Alkohol). Wird, aus Wasser umkrystallisiert, bald gelb und braun; zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3740). Schwer löslich in kaltem Wasser (BEIL., G.). —  $C_7H_5O_2N + H_3PO_4$ . Nadeln (aus Phosphorsäurelösung oder Wasser). Unlöslich in Äther, leicht löslich in Alkohol; wird durch Wasser nicht zersetzt (RAIKOW, SCHTARBANOW, Ch. Z. 25, 262). — Neutrales Oxalat  $2C_7H_5O_2N + C_2H_2O_4$ . Nadeln (aus Alkohol) (BOWTINGER, Ar. 233, 202). Schmilzt oberhalb  $275^\circ$  (ANSELMINO, C. 1906 I, 753). — Saures Oxalat  $C_7H_5O_2N + C_2H_2O_4$ . Schmilzt oberhalb  $275^\circ$  (ANSELMINO, C. 1906 I, 753).

### Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzoesäure.

#### 1. Derivate, die lediglich durch Veränderung der Carboxylgruppe entstanden sind.

4-Amino-benzoesäure-methylester  $C_7H_5O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man kocht eine mit Chlorwasserstoff gesättigte Lösung von 4-Amino-benzoesäure in der 10-fachen Menge Methylalkohol 6 Stunden am Rückflußkühler (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 158). — Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F:  $112^\circ$  (E., O.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,42 \times 10^{-12}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (JOHNSTON, C. 1906 II, 1006; Ph. Ch. 57, 559, 572). Zerfällt beim Erhitzen mit bei  $200^\circ$  entwässert, sirupöser Phosphorsäure auf  $150^\circ$  in Anilin und Kohlendioxyd (RAIKOW, TISCHKOW, Ch. Z. 29, 1270). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; Frdl. 4, 754. —  $C_7H_5O_2N + HCl$ . Gelbliche Platten (J.). — Salz der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259)  $C_7H_5O_2N + C_7H_5O_4S$ . Blättchen. F:  $216-217^\circ$  (Zers.) (RITSEBT, D. R. P. 147790; C. 1904 I, 131).

4-Amino-benzoesäure-äthylester  $C_7H_5O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 390) durch Reduktion mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, A. 303, 278). Man leitet in eine Mischung von 100 g 4-Amino-benzoesäure und 500 ccm absolutem Alkohol etwa 10 Stdn. trocknen Chlorwasserstoff ein, läßt über Nacht stehen und spült dann mit Wasser auf zerriebene Soda (H. SALKOWSKI, B. 28, 1921 Anm.; VORLÄNDER, MEYER, A. 320, 135). — Krystalle (aus Alkohol oder aus Äther). F:  $91-92^\circ$  (VORL., MEY.),  $91^\circ$  (JOHNSTON, C. 1906 II, 1006; Ph. Ch. 57, 560). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,88 \times 10^{-12}$  (bestimmt durch Hydrolyse von Methylacetat mittels des salzsauren Salzes) (J.). Geschwindigkeit der Verseifung durch alkoh. Salzsäure: KAILAN, M. 27, 1031. Über das Verhalten gegen Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Wasserstoff-superoxyd vgl. v. BRAUN, BESCHKE, B. 39, 4377. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; Frdl. 4, 754. Findet unter der Bezeichnung Anästhesin als Lokalanästhetikum Verwendung (C. 1902 I, 1415). Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [1926], S. 65. —  $C_7H_5O_2N + HCl$ . Platten (aus Methylalkohol). F:  $206-207^\circ$  (J.). — Salz der p-Toluolsulfonsäure (Bd. XI, S. 97)  $C_7H_5O_2N + C_7H_5O_4S$ . Prismatische Krystalle (aus Alkohol). F:  $185-187^\circ$  (RITSEBT, D. R. P. 150070; C. 1904 I, 975). — Salz der Toluol- $\omega$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 116). Blättchen. Zersetzt sich bei  $235^\circ$  (Höchster Farbw., D. R. P. 147580; C. 1904 I, 130). — Salz der Benzoldisulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 199)  $2C_7H_5O_2N + C_6H_4O_6S_2$ . Prismen. Zersetzt sich bei  $235^\circ$ ; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (R., D. R. P. 150070). — Salz der Phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234)  $C_7H_5O_2N + C_6H_5O_4S$ . Krystalle (aus Alkohol). F:  $201-203^\circ$ ; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Benzol und Äther (RITSEBT, D. R. P. 147790; C. 1904 I, 131). — Basisches Salz der Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241)  $2C_7H_5O_2N + C_6H_5O_4S$ . Nadeln (aus Alkohol). F:  $158-159^\circ$  (R., D. R. P. 147790). — Neutrales Salz der Phenol-sulfonsäure-(4)  $C_7H_5O_2N + C_6H_5O_4S$ . Tafelförmige Krystalle (aus Alkohol & Äther). F:  $196-198^\circ$  (R., D. R. P. 147790),  $195^\circ$ ; leicht löslich in Alkohol (R., C. 1909 II, 2031). Wurde unter dem Namen Subcutin in den Handel gebracht (R., C. 1909 II, 2031). — Salz einer Anisolsulfonsäure (vgl. Bd. XI, S. 235, 242)  $C_7H_5O_2N + C_7H_5O_4S$ . B. Aus Anisolsulfonsäure (erhalten durch Sulfurieren von Anisol auf dem Wasserbade) und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (R., D. R. P. 149345; C. 1904 I, 846). Nadeln (aus Alkohol). F:  $188^\circ$ . Löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Salz der Phenoldisulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 250)  $2C_7H_5O_2N + C_6H_4O_6S_2$ . Krystalle. F:  $220-221^\circ$ ; wird durch Wasser zersetzt (R., D. R. P. 147790). — Salz der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282)  $C_7H_5O_2N + C_{10}H_7O_4S$ . Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser,



schwer in kaltem Wasser (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 181324; C. 1907 I, 1651). — Salz einer Guajacolsulfonsäure (vgl. Bd. XI, S. 295)  $C_9H_{11}O_6N + C_7H_6O_4S$ . Krystalle (aus Alkohol). F: 175°; löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (R., D. R. P. 149345).

**4-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-ester**  $C_9H_{10}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und Äthylenchlorhydrin durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Höchster Farb., D. R. P. 194748; C. 1908 I, 1004). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 390) in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure bei 35–40° (H. F.). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 86–87°.

**4-Amino-benzoesäure-propylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure mit Propylalkohol in Gegenwart von Schwefelsäure oder Salzsäure (FRITZSCHE & Co., D. R. P. 213459; C. 1909 II, 1025). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-propylesters (Bd. IX, S. 391) mit Zinn und Salzsäure (Fr. & Co.). — Prismen. F: 73° bis 74°; leicht löslich in Benzol, Alkohol und Äther, schwer in Wasser (Fr. & Co.). Wirkt stärker anästhesierend als Anästhesin (S. 422) (Fr. & Co.). Wurde als „Propäsin“ in den Handel gebracht (C. 1908 II, 2030).

**4-Amino-benzoesäure-isopropylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und Isopropylalkohol mittels Chlorwasserstoffs oder aus 4-amino-benzoesäurem Natrium mit Isopropyljodid in Isopropylalkohol (BAYER & Co., D. R. P. 211801; C. 1909 II, 321). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-isopropylesters (Bd. IX, S. 391) mit aktiviertem Aluminium oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (B. & Co.). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85–86°. Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Wirkt anästhesierend. — Sulfat. Rosettenförmig gruppierte Blättchen.

**4-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-isopropyl]-ester**  $C_{10}H_{13}O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2Cl$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -chlor-isopropyl]-esters (Bd. IX, S. 391) in alkoh. Lösung mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure bei 10–15° (Höchster Farb., D. R. P. 194748; C. 1908 I, 1004). — Nadeln (aus Ligroin). F: 69°. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Essigester + absol. Alkohol). F: 186°.

**4-Amino-benzoesäure- $[\beta,\beta'$ -dichlor-isopropyl]-ester**  $C_{10}H_{11}O_2NCl_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_2Cl)_2$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta,\beta'$ -dichlor-isopropyl]-esters (Bd. IX, S. 391) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure bei 10–15° (H. F., D. R. P. 194748; C. 1908 I, 1004). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 124°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Essigester). F: 172°.

**4-Amino-benzoesäure-d-amylester** (vgl. Bd. I, S. 385)  $C_{13}H_{19}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_4H_9$ . B. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung der 4-Amino-benzoesäure in linksdrehendem Amylalkohol (GUYE, BABEL, Arch. Sc. phys. nat. Genève [4] 7, 31, 33; C. 1899 I, 467). — F: 27–30°;  $K_{p_{25}}$ : 215°;  $D^{20}$ : 1,050;  $n_D^{20}$ : 1,5369 (G., B.). Optisches Drehungsvermögen (korrigiert auf reinen linksdrehenden Amylalkohol durch Umrechnung)  $[\alpha]_D^{20}$ : +5,47° (GUYE, Bl. [3] 25, 550).

**4-Amino-benzoesäure- $\beta$ -naphthylester**  $C_{17}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure- $\beta$ -naphthylesters (Bd. IX, S. 392) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade (REVERDIN, CRÉPIEU, B. 85, 3418). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, ziemlich in Chloroform, Äther, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Ligroin. —  $2 C_{17}H_{15}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Zersetzt sich bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen.

**4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester**  $C_{15}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des Guajacolesters der 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 392) mit Schwefelammonium (RIEDEL, D. R. P. 67923; Frdl. 3, 868). — Nadeln (aus Alkohol). F: 145°.

**4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester**, Eugenol-[4-amino-benzoat]  $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(CH_2 \cdot CH=CH_2) \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des Eugenolesters der 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 392) mit Schwefelammonium (R., D. R. P. 67923; Frdl. 3, 868). — Blättchen. F: 156°.

**4-Amino-benzoesäure- $[\beta$ -amino-äthyl]-ester**  $C_9H_{12}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Man läßt 15 g Zinnfolie unterhalb 35° auf die Suspension von 5 g 4-Nitro-benzoesäure- $[\beta$ -azido-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 391) in 50 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm



absol. Alkohol einwirken (FORSTER, FIEBZ, *Soc.* 93, 1869). — Tafeln mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus Wasser). Die wasserhaltige Verbindung schmilzt unscharf bei  $78^\circ$  und ist leicht löslich in Wasser und Alkohol. Wird bei  $105^\circ$  wasserfrei, schmilzt dann bei  $122,5^\circ$  und ist leicht löslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Benzol, unlöslich in Chloroform und Petroläther. — Pikrat  $C_9H_{11}O_2N_3 + C_6H_5O_2N_3$ . Krystalle (aus Alkohol). F:  $172-175^\circ$ . Mäßig löslich in Alkohol.

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -dimethylamino-äthyl]-ester**  $C_{11}H_{15}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_2$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[ $\beta$ -dimethylamino-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 393) (Höchstler Farb., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Krystalle (aus Äther). F:  $120-121^\circ$ . — Monohydrochlorid. Nadelchen (aus absol. Alkohol). F:  $185-186^\circ$ .

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{13}H_{21}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Veresterung von 4-Amino-benzoesäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) mittels konz. Schwefelsäure (Höchstler Farb., D. R. P. 180291; C. 1907 I, 1365). Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-methylester mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol am Rückflußkühler (H. F., D. R. P. 172568; C. 1906 II, 473). Durch Erhitzen des trocknen Natriumsalzes der 4-Amino-benzoesäure mit Diäthyl-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-amin auf  $120-130^\circ$  (E. MERCK, D. R. P. 189335; C. 1907 II, 2003). Durch Erwärmen des 4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-esters mit Diäthylamin im geschlossenen Rohr auf  $100-110^\circ$  (H. F., D. R. P. 194748; C. 1908 I, 1004). Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 393) mit Zinn und Salzsäure (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). Durch reduktive Spaltung des Azobenzol-dicarbonsäure-(4,4')-bis-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-esters (Syst. No. 2139) mit Zinnchlorür und Salzsäure (H. F., D. R. P. 180292; C. 1907 I, 1365). — Nadeln mit  $2 H_2O$  (aus verd. Alkohol). F:  $51^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627, 194748; HÖGER, C. 1905 II, 1817). Wasserfreie Krystalle (aus Ligroin). F:  $58-59^\circ$  (Hö.),  $58-60^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627),  $59-60^\circ$  (H. F., D. R. P. 172568). —  $C_{13}H_{21}O_2N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus absolutem Alkohol). F:  $156^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627, 194748; E. MERCK, D. R. P. 189335). Sehr leicht löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 179627; Hö.). Physiologische Wirkung: LÄWEN, A. *Ph.* 56, 145. Prüfung auf Reinheit: Deutsches Arzneibuch, 6. Ausgabe [1926], S. 464. Findet unter dem Namen Novocain Verwendung als Anästhetikum (Hö.).

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -diisopropylamino-äthyl]-ester**  $C_{12}H_{20}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH(CH_3)_2]_2$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-benzoesäure-[ $\beta$ -diisopropylamino-äthyl]-esters (Bd. IX, S. 394) (Höchstler Farb., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F:  $48^\circ$ . — Monohydrochlorid. Prismen (aus absol. Alkohol). F:  $195^\circ$ .

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -diisobutylamino-äthyl]-ester**  $C_{17}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N[CH_2 \cdot CH(CH_3)_2]_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $84-85^\circ$ . — Monohydrochlorid. Prismen (aus absol. Alkohol). F:  $195^\circ$ .

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -diisocamylamino-äthyl]-ester**  $C_{19}H_{30}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_8H_{17})_2$ . Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $44-45^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Monohydrochlorid. Nadeln (aus Essigester und Alkohol). F:  $154^\circ$ .

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-isopropyl]-ester**  $C_{14}H_{22}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Dickes Öl (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363).

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ , $\beta'$ -bis-dimethylamino-isopropyl]-ester**  $C_{16}H_{26}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(CH_3)_2]_2$ . Prismen (aus Benzol). F:  $109^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363).

**4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ , $\beta'$ -bis-diäthylamino-isopropyl]-ester**  $C_{18}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH[CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2]_2$ . F:  $49^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363).

**4-Amino-benzoesäure-[diäthylamino-trimethylcarbin]-ester**  $C_{15}H_{24}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Öl. — Monohydrochlorid. F:  $183-184^\circ$  (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363).

**4-Amino-benzoesäure-[methyl-(diäthylaminomethyl)-äthyl-carbin]-ester**  $C_{17}H_{28}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Dickes Öl (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363).

**4-Amino-benzoesäure-[(diäthylaminomethyl)-diäthyl-carbin]-ester**  $C_{19}H_{30}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Dickes Öl (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363).

**$\gamma$ -Diäthylamino-propylenglykol-mono-[4-amino-benzoesäure]**  $C_{14}H_{24}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_3H_6(OH) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Mono-[4-nitro-benzoesäure] des  $\gamma$ -Diäthylamino-propylenglykols (Bd. IX, S. 394) durch Reduktion (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Dickes Öl.

$\gamma$ -Diäthylamino-propylenglykol-bis-[4-amino-benzoat]  $C_{21}H_{27}O_4N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH(O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (H. F., D. R. P. 179627; C. 1907 I, 1363). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 132—133°.

$\alpha$  - [4 - Amino - benzoxyloxy] -  $\beta$  - dimethylamino - isobuttersäure - äthylester  $C_{15}H_{21}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C(CH_3)[CH_2 \cdot N(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion des  $\alpha$ -[4-Nitro-benzyloxy]- $\beta$ -dimethylamino-isobuttersäure-äthylesters (Bd. IX, S. 394) mit Zinn und Salzsäure (FOURNEAU, *Bl.* [4] 5, 240). —  $C_{15}H_{21}O_4N_2 + HI$ . Krystalle (aus Wasser). F: 190°. Sehr wenig löslich in Wasser. Ist ein Lokalanästhetikum.

4 - Amino - benzamid  $C_7H_7ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Nitro-benzamid (Bd. IX, S. 394) in siedendem Wasser mit Schwefelammonium (BEILSTEIN, REICHENBACH, A. 132, 144). Aus 4-Amino-benzonitril (s. u.) durch Erwärmen mit alkal. Wasserstoffsuperoxydlösung (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* 25, 483). — Hellgelbe Krystalle. Enthält  $\frac{1}{4}$  Mol.  $H_2O$ , das bei 170° entweicht (BEI., REICH.). F: 182,9° (korr.) (REMSEN, REID, *Am.* 21, 290), 178—179° (BEI., REICH.; Bo., Ko.). In Wasser viel weniger löslich als 3-Amino-benzamid (BEI., REICH.). Geschwindigkeit der Verseifung durch Salzsäure: REMSEN, REID, *Am.* 21, 322; durch Barytwasser: REID, *Am.* 24, 410. Verwendung für Azofarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* 4, 753.

4-Amino-benzoesäure-anilid  $C_{13}H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 81152; *Frdl.* 4, 753.

4-Amino-benzoesäure-[2,4-diamino-anilid], 2,4-Diamino-1-[4-amino-benzamino]-benzol  $C_{13}H_{11}ON_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NH_2)_2$ . B. Aus 4-Nitro-benzoesäure-[2,4-dinitro-anilid] (Bd. XII, S. 755) mit Eisen und Salzsäure bei 90—95° (Höchster Farbw., D. R. P. 70862; *Frdl.* 3, 34). — Krystalle (aus Wasser). Löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, sonst sehr wenig löslich. Die Salze sind schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich. — Gibt im Vakuum bei 250° 5-Amino-2-[4-amino-phenyl]-benzimidazol (Syst. No. 3747).

4-Amino-benzonitril  $C_7H_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 397) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (ENGLER, A. 149, 302), mit Zinn und Essigsäure (FRICKE, B. 7, 1322; vgl. BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* 25, 481), mit Zinnchlorür und Salzsäure (Bo., K.). Bei der Destillation von 4-Ureido-benzoesäure mit Phosphorsäureanhydrid (GRESS, B. 8, 861). — Prismen oder Tafeln. Monoklin prismatisch (ROGERS, *Am. Soc.* 25, 482; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 175). F: 85,5—86° (korr.) (Bo., K.), 86° (Gr.). Destilliert nicht ganz unzersetzt (E.). Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther und siedendem Wasser (F.; E.), in Benzol, Chloroform, Aceton, Eisessig, schwer löslich in Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und kaltem Wasser; unlöslich in konz. Salzsäure (Bo., K.). — Wird durch konz. Natronlauge erst beim Sieden angegriffen; alkal. Wasserstoffsuperoxyd erzeugt 4-Amino-benzamid (Bo., K.). —  $C_7H_4N_2 + HCl$ . Weißer krystallinischer Niederschlag oder blättrige Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Wasser (F.). —  $2 C_7H_4N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Rötlichgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (E.).

4-Amino-benzoesäure-[N.N'-diphenyl-amidin]  $C_{17}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus N.N'-Diphenyl-4-nitro-benzamidin (Bd. XII, S. 273) mit Zinn und Salzsäure (WEITH, B. 12, 104). Aus 3 Vol. Anilin und 1 Vol. Tetrachlorkohlenstoff bei etwa 30-stdg. Erhitzen auf 170—180° (A. W. HOFMANN, J. 1858, 351), leichter aus 2 Tln. Anilin und 1 Tl. Tetrabromkohlenstoff beim Sieden (BOLAS, GROVES, A. 160, 173). Durch Eintragen von 1 Tl. Trichlormethansulfocchlorid (Bd. III, S. 19) in 4 Tle. Anilin (MICHLER, WÄLDER, B. 14, 2174). — Tafeln oder Nadelchen (aus Alkohol). F: 198° (W., B. 12, 104). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther (A. W. H.), ziemlich schwer in Alkohol (W., B. 12, 104). Zerfällt bei der Destillation in Anilin, Benzonitril, Diphenylamin, Blausäure und Ammoniak (W., B. 10, 361). Wird beim 12—15-stdg. Erhitzen mit 1 Vol. rauchender Salzsäure + 1 Vol. Wasser auf 155—160° in Anilin und 4-Amino-benzoesäure (W., B. 12, 105), mit konz. Salzsäure bei 190—195° in Anilin und Kohlendioxyd gespalten (W., B. 10, 359). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Kohlendioxyd und Sulfanilsäure (W., B. 10, 360). —  $C_{17}H_{13}N_3 + HCl$ . Tafeln oder Prismen. Schmilzt unter Bräunung bei 280—281° (A. W. H.), 280—282° (WEITH). Schwer löslich in kaltem Wasser (A. W. H.; WEITH). —  $2 C_{17}H_{13}N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Sehr leicht löslich in Salzsäure (A. W. H.).

**4-Amino-benzamidoxim**  $C_6H_7ON_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) : NH \cdot OH$ . B. Aus 10 g 4-Nitro-benzamidoxim (Bd. IX, S. 398), gelöst in 250 g konz. Salzsäure, mit 37 g Zinnchlorür bei gewöhnlicher Temperatur (WEISE, B. 22, 2428). — Gelbe Blätter. Bräunt sich bei 160° und schmilzt unter Zersetzung bei 174°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, in Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin. Wird von Eisenchlorid tiefrot gefärbt. Leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Salzsäures Salz. Hygroskopische Prismen.

2. Derivate der 4-Amino-benzoesäure, die durch Veränderung der Aminogruppe (bzw. der Aminogruppe und der Carboxylgruppe) entstanden sind.

a) N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Oxy-Verbindungen, Oxo-Verbindungen, Mono- und Dicarbonsäuren.

**4-Methylamino-benzoesäure**  $C_7H_9O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch 15-stdg. Erhitzen äquivalenter Mengen von Magnesium und Methyljodid mit dem Zweifachen der äquivalenten Menge Methylanilin im Kohlendioxydstrom auf 190–200° und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Salmiaklösung (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3739). Aus 4-Amino-benzoesäure durch Kochen mit Methyljodid und Ätzkali in Methylalkohol (JAFFÉ, H. 43, 394; B. 38, 1209; vgl. JOHNSTON, Proc. Roy. Soc. London, ser. A. 78, 87; C. 1906 II, 1006). Neben 4-Dimethylamino-benzoesäure beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung (H., SCH.; JOHNSTON, C. 1906 II, 1006). Zur Trennung von 4-Methylamino-benzoesäure und 4-Dimethylamino-benzoesäure behandelt man das Gemisch in saurer Lösung mit Natriumnitrit; die erhaltene rohe 4-Methylnitrosamino-benzoesäure wird durch alkoh. Salzsäure in 4-Methylamino-benzoesäure-äthylester übergeführt und dieser sodann durch Erhitzen mit Natronlauge verseift (H., SCH.). 4-Methylamino-benzoesäure findet sich im Harn von Kaninchen, denen längere Zeit 4-Dimethylamino-benzaldehyd eingegeben worden ist (JA.). — Nadeln (aus Benzol oder aus Wasser). F: 155–157° (JA.), 161° (korr.) (H., SCH.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester, heißem Benzol und heißem Wasser (JA.). Elektrolytische Dissoziationskonstanten: JOHNSTON; vgl. indessen H., SCH., B. 42, 3745. Färbt sich mit Eisenchlorid rotviolett, in saurer Lösung mit Wasserstoffsulphoxyd und einer Spur Ferrosulfat violett (JA.). Liefert beim Nitrieren mit Salpetersäure (D: 1,52) N-Nitro-N-methyl-2,4,6-trinitro-anilin (Bd. XII, S. 770) (BLANKSMA, R. 21, 276). —  $Cu(C_7H_9O_2N)_2$ . Nadeln (JA.). —  $AgC_7H_9O_2N$ . Nadeln. Zersetzt sich leicht (JA.).

**Methylester**  $C_8H_{11}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von 4-Methylamino-benzoesäure mit Chlorwasserstoff und Kochen unter Rückfluß (JOHNSTON, C. 1906 II, 1006; Ph. Ch. 57, 564). — Blättchen (aus Ligroin). F: 75–76°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,08 \times 10^{-12}$  (ermittelt aus der Verteilung zwischen Benzol und wäßr. Salzsäure).

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von nicht ganz mit Chlorwasserstoff gesättigtem absol. Alkohol auf 4-Methylnitrosamino-benzoesäure (S. 437) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3743). — Krystalle (aus Petroläther). F: 65–67°. Löslich in den meisten organischen Mitteln. —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Tafeln. F: 173°.

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{14}H_{23}O_2N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Durch Veresterung von 4-Methylamino-benzoesäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) mittels Mineralsäure (Höchstes Farb., D. R. P. 180291; C. 1907 I, 1365). — Öl. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther. — Monohydrochlorid. F: 106–109°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Nitril**  $C_7H_7N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Kochen von 4-Methylnitrosamino-benzonitril (S. 437) mit Salzsäure, vorteilhaft unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. Zinnchlorür (SACHS, STERNBERG, B. 37, 1741). — Weiße Krystalle (aus Wasser). F: 85–86°.

**4-Dimethylamino-benzoesäure**  $C_8H_{11}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man bringt Methyljodid mit Magnesium in absol. Äther in Reaktion, tropft Methylanilin zu, leitet unter Kühlung Kohlendioxyd in die Mischung, erhitzt das entstandene Öl im Druckrohr auf ca. 200° und zersetzt das Reaktionsprodukt mit Essigsäure (HOUBEN, B. 37, 3979; HOUB., SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3736; vgl. HOUB., FREUND, B. 42, 4821). Durch Behandeln von Dimethylanilin mit Methyljodid und Magnesiumspänen, Einw. von Kohlendioxyd auf das Reaktionsprodukt, Erhitzen im Kohlendioxydstrom auf 215° und Zersetzen der Magnesiumverbindung (HOUB., FREUND, B. 42, 4819). Man erhitzt ein Gemisch aus Dimethylanilin und Dimethylanilin-hydrojodid mit Magnesiumspänen, leitet, sobald die Reaktion beginnt, Kohlendioxyd ein, steigert die Temperatur langsam auf 190°, später auf 225° und zersetzt schließlich mit Essigsäure (HOUB., SCH., B. 42, 3747). Man führt Dimethylanilin durch Erwärmen mit überschüssigem Phosgen im geschlossenen Rohr auf 50° in 4-Dimethylamino-benzoylchlorid über

und behandelt dieses mit Wasser (MICHLER, *B.* 9, 400). Durch Oxydation von Trimethyl-p-tolyl-ammoniumchlorid, erhalten durch Erhitzen von salzsaurem p-Toluidin mit Methylalkohol im Druckrohr auf ca. 210°, mit Permanganat und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Ammoniak unter Druck (PINNOW, *B.* 32, 1407). Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit konz. Kalilauge (ROUSSET, *Bl.* [3] 11, 318). Man läßt 4-Amino-benzoessäure mit 2 Mol.-Gew. Methyljodid in methylalkoholischer Lösung unter Zusatz von 2 Mol.-Gew. konz. Natronlauge mehrere Tage stehen (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 411 Anm. 1) oder erhitzt mit 3 Mol.-Gew. Atzkali 3 Stdn. auf dem Wasserbad (MICHLER, *B.* 9, 401). Neben 4-Methylamino-benzoessäure durch Methylierung von 4-Amino-benzoessäure mit Dimethylsulfat in wäßrig-alkalischer Lösung (HOU., SCH., *B.* 42, 3739). Aus 4-Methylamino-benzoessäure mit Dimethylsulfat und Natronlauge (JOHNSTON, *C.* 1906 II, 1006). Beim Verseifen von 4-Dimethylamino-benzonitril (S. 428) mit alkoh. Kali (FOLIN, *Am.* 19, 333; AHRENS, *B.* 20, 2958). Beim Erhitzen von 1 Tl. 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) mit 2 bis 3 Tln. Natronkalk, solange noch Dimethylanilin überdestilliert (BISCHOFF, *B.* 22, 341). Beim Erhitzen von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure (Syst. No. 1916) (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3491) oder von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester (GUYOT, *C. r.* 144, 1052; *Bl.* [4] 1, 935, 938) mit konz. Schwefelsäure auf 120°. Durch Erhitzen der Lösung von 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäurechlorid in Benzol auf dem Wasserbad und Zersetzung des entstandenen 4-Dimethylamino-benzoylchlorids mit überschüssiger Sodaaflösung (STAU., STO.). Eine weitere Bildung s. im Artikel Mono-[4-dimethylamino-benzoyl]-glykuronsäure (s. u.). — Nadeln (aus Alkohol). F: 234° (Bl.), 235° (Mr.), 235–236° (Jo.), 238–239° (Pr.), 240° (Hou., Sch.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther (Jo.), unlöslich in verd. Essigsäure (Mr.); löslich in Salzsäure und Kalilauge (Mr.). Ist ein amphoterer Elektrolyt; Konstante der sauren Dissoziation  $k_a$  bei 25°:  $9,4 \times 10^{-6}$  (bestimmt durch Leitfähigkeitsmessung); Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 25°:  $3,25 \times 10^{-12}$  (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit in Wasser bei Zusatz von Salzsäure) (Jo.). — Bei der Reduktion der 4-Dimethylamino-benzoessäure mit Natrium und Amylalkohol bei Siedetemperatur entstehen Hexahydrobenzoessäure (Bd. IX, S. 7), 4-Dimethylamino-hexahydrobenzoessäure (S. 301), wenig Valeriansäure und andere Produkte (EINHORN, MEYENBERG, *B.* 27, 2829; El., D. R. P. 28441; *Frdl.* 4, 1317). 4-Dimethylamino-benzoessäure gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure bei höchstens 5° N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 714), 4-Methylnitrosamino-benzoessäure (S. 437) und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoessäure (S. 441) (BAUDISCH, *B.* 39, 4293). Gibt mit verd. Salpetersäure bei 30° N.N-Dimethyl-2,4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) und 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoessäure, mit Salpeterschwefelsäure bei 5–10° 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoessäure (S. 441) und N.N-Dimethyl-4-nitro-anilin (REVERDIN, *B.* 40, 2444; *Bl.* [4] 1, 619; *C.* 1907 II, 233). Wird beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure teilweise entmethyliert (GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 859, 870). Die Veresterung durch Methylalkohol und Chlorwasserstoff erfolgt leichter als bei N-Methyl-anthranilsäure und viel leichter als bei N.N-Dimethyl-anthranilsäure (WILLSTÄTTER, KAHN). Liefert beim Kochen mit Essigsäureanhydrid [4-Dimethylamino-benzoessäure]-anhydrid, das mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid krystallisiert (ASKENASY, V. MEYER, *B.* 26, 1365; VAN DER HAAR, *R.* 47 [1928], 324). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Triphenylmethanreihe: Höchster Farbw., D. R. P. 34463; *Frdl.* 1, 88. —  $\text{AgC}_9\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}$  (AHRENS, *B.* 20, 2958).

**Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . *B.* Durch Sättigen einer alkoh. Lösung von 4-Dimethylamino-benzoessäure mit Chlorwasserstoff und Kochen am Rückflußkühler (JOHNSTON, *C.* 1906 II, 1006; *Ph. Ch.* 57, 566). Beim 6–7-stdg. Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoessäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylalkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (BISCHOFF, *B.* 22, 343). Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoessäure-methylbetain (S. 428) auf 255° (WILLSTÄTTER, KAHN, *B.* 37, 415). — Blättchen (aus Alkohol). F: 102° (B.; J.). Kp: 304–305° (korr.) (W., K.). Leicht löslich in Äther, Chloroform und Benzol (B.); 0,16 g lösen sich in 1 l Wasser bei 25° (J.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,34 \times 10^{-12}$  (bestimmt aus der Erhöhung der Löslichkeit in Wasser bei Salzsäurezusatz (J.)).

**Mono-[4-dimethylamino-benzoyl]-glykuronsäure**  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_8\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6$ . *B.* Tritt nach Verfütterung von 4-Dimethylamino-benzaldehyd an Kaninchen im Harn auf (JAFFÉ, *H.* 43, 378). — Nadeln (aus heißem Wasser oder heißem Alkohol). Beginnt bei 198° sich zu zersetzen und schmilzt bei 205–206° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, löslich in Methylalkohol und Aceton; leicht löslich in Alkalien und Säuren; aus letzteren fällbar durch Natriumacetat. Ist in saurer Lösung linksdrehend. — Reduziert Fehlingsche Lösung. Zerfällt bei 4-stdg. Kochen mit der 50-fachen Menge Wasser in Glykuronsäure und 4-Dimethylamino-benzoessäure. —  $\text{AgC}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N}$ . Löslich in Ammoniak. Ziemlich lichtbeständig. —  $\text{Ca}(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{N})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Wird bei 105° wasserfrei.

[4-Dimethylamino-benzoesäure]-anhydrid  $C_{11}H_{10}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO]_2O$ . B. Wird als Verbindung mit Krystallessigsäureanhydrid erhalten beim Kochen von 1 Tl. 4-Dimethylamino-benzoesäure mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (ASKENASY, V. MEYER, B. 20, 1365; VAN DER HAAR, R. 47 [1928], 324). — Krystalle (aus Essigsäureanhydrid) mit 1 Mol. Essigsäureanhydrid (v. d. H.). Verwittet unter Abgabe von Essigsäureanhydrid. Schmilzt zunächst bei 109° (A., V. M.; v. d. H.), wird dann unter Abgabe von Essigsäureanhydrid nach und nach fest, um bei weiterem Erhitzen bei etwa 200° zu sintern und bei 218° zu schmelzen (v. d. H.).

4-Dimethylamino-benzoylchlorid  $C_9H_{10}ONCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Beim Erhitzen von Dimethylanilin mit überschüssigem Phosgen (Bd. III, S. 13) im geschlossenen Rohr auf 50° (MICHEL, B. 9, 400). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure mit Phosphorpentachlorid (Höchstes Farb., D. R. P. 34463; *Frdl.* 1, 88). Beim Erhitzen der Lösung von 4-Dimethylaminophenylglyoxyssäure-chlorid (Syst. No. 1916) in Benzol auf dem Wasserbade (STAUDINGER, STOCKMANN, B. 42, 3492, 3494). — Zerfällt mit Wasser in Salzsäure und 4-Dimethylamino-benzoesäure (M.). Kondensiert sich mit tertiären aromatischen Aminen bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, Zinkchlorid, Phosphorchloriden usw. zu Triphenylmethanfarbstoffen (H. F.).

4-Dimethylamino-benzamid  $C_9H_{11}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzoylchlorid durch Ammoniak (BAEYER & Co., D. R. P. 77329; *Frdl.* 4, 173). — Nadelchen. F: 206°. Löslich in heißem Wasser und Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit salzsaurem Dimethylanilin und Zinkchlorid auf 160–200° Auramin (S. 91).

4-Dimethylamino-benzonitril  $C_9H_{10}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Dimethylamino-benzaldoxim (S. 35) durch Kochen mit Essigsäureanhydrid (SACHS, STEINERT, B. 37, 1740). Aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) durch Diazotierung und Behandlung des Diazoniumsalzes mit Kaliumkupfercyanür (FOLIN, *Am.* 19, 333; vgl. AHRENS, B. 20, 2958). — Tafeln. F: 76° (SA., ST.), 75–76° (Fo.).  $Kp_{760}$ : 318° (korr.); mit Wasserdampf flüchtig (SA., ST.). — Liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure 4-Methylnitrosamino-benzonitril (S. 437), mit der 20-fachen Menge konz. Schwefelsäure und der berechneten Menge Kaliumnitrat 3-Nitro-4-dimethylamino-benzamid (S. 442) (SA., ST.). Gibt mit alkoh. Kali 4-Dimethylamino-benzoesäure (A.; Fo.). Gibt beim Erhitzen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten, alkoh.-ammoniakalischen Lösung auf 100° 4-Dimethylamino-thiobenzamid (S. 447) (F. SA., L. SA., B. 38, 525).

4-Dimethylamino-benzoesäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethyl-p-benzbetains  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Zur Gewinnung des Jodids (4-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylats) gibt man zu einer methylalkoholischen Lösung von 4-Amino-benzoesäure überschüssige Kalilauge und 3 Mol.-Gew. Methyljodid und läßt dann unter zeitweiligem Zusatz von Kalilauge bis zur neutralen Reaktion 4 Tage stehen; man gießt von dem ausgeschiedenen Kaliumjodid ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockne ein (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 196); man löst in Wasser, säuert mit Jodwasserstoffsäure an, filtriert von der in nicht unbeträchtlicher Menge ausfallenden 4-Dimethylamino-benzoesäure ab und fällt mit Jod das Perjodid aus; mit Wasserdampf behandelt, zerfällt das Perjodid unter Bildung des Jodids (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 415). — Salze. Jodid  $C_{10}H_{14}O_3N \cdot I$ . Tafeln. F: 233° (ML., WING). 1 Tl. löst sich bei 15° in 24,2 Tln. Wasser (WILL., K.). — Chloroplatinat  $2C_{10}H_{14}O_3N \cdot Cl + PtCl_4$ . Rote Prismen (ML., WING).

Anhydrid, 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylbetain, Trimethyl-p-benzbetain  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_3N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O$ . B. Man behandelt eine Lösung von 4-Dimethylamino-benzoesäure-jodmethylat (s. o.) mit frisch gefälltem Silberoxyd, filtriert und dampft ein (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 196). — Tafeln (aus Alkohol) mit 1 H<sub>2</sub>O (MICHAEL, WING; WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 415). Verliert bei 100° das Krystallwasser und schmilzt dann bei 255° (ML., WING.; WILL., KA.). Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 25°:  $3,23 \times 10^{-11}$  (bestimmt aus dem Hydrolysegrad des Jodids  $C_{10}H_{14}O_3N \cdot I$  (s. o.), der durch Verseifung von Methylacetat ermittelt wurde) (JOHNSTON, O. 1908 II, 1006; *Ph. Ch.* 57, 566). — Wird beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt quantitativ in 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester umgelagert (WILL., KA., B. 37, 415). Wird von Natriumamalgam in Trimethylamin und Benzoesäure gespalten (WILL., KA., B. 37, 1858). — Wird im Kaninchenorganismus teilweise zu 4-Dimethylamino-benzoesäure und 4-Monomethylamino-benzoesäure abgebaut (HILDEBRAND, B. Ph. P. 7, 440).

[4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester]-jodmethylat  $C_{11}H_{15}O_3NI = (CH_3)_3NI \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch  $\frac{2}{3}$ -stdg. Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 110° (WILLSTÄTTER, KAHN, B. 37, 411; vgl. JOHNSTON, O. 1908 II, 1006; *Ph. Ch.* 57, 567). — Sechseckige Tafeln (aus Alkohol). F: 170° (Zers.); leicht löslich in Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol (W., K.). Zur Ermittlung der Dissoziationskonstante vgl. JOHNSTON.



**4-Äthylamino-benzoesäure**  $C_9H_{11}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *R.* Entsteht neben 4-Diäthylamino-benzoesäure und N-Äthyl-anthranilsäure, wenn man Äthyljodid und Magnesium auf Äthylanilin oder ein Gemisch von Äthylanilin und Diäthylanilin einwirken läßt, das Reaktionsprodukt auf ca. 215–220° und unter Kohlendruck auf 220–230° erhitzt und schließlich die Magnesiumverbindung zerlegt (HOUBEN, FREUND, *B.* 42, 4822). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 177–178°. Löslich in den meisten organischen Solvenzien.

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{12}H_{20}O_2N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Äthylamino-benzoesäure und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol mittels Mineralsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 180291; *C.* 1907 I, 1365). — Öl. Löslich in Alkohol und Äther. — Monohydrochlorid. *F.*: 119–121°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**4-Methyläthylamino-benzoesäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Behandlung von Äthylanilin mit Methyljodid und Magnesium. Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Kohlendioxyd auf 200–220° und Zersetzung der Magnesiumverbindung mit Essigsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* 42, 3748, 3749). — Krystalle (aus Wasser). *F.*: 195°. Leicht löslich in Essigsäure und Alkohol, schwer in Benzol und Wasser, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

**4-Diäthylamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{15}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen eines Gemisches von Äthylanilin und Diäthylanilin mit Äthyljodid und Magnesium im Kohlendioxydstrom auf 235° und Zersetzung der Magnesiumverbindung (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, *B.* 42, 3749); vgl. auch den Artikel 4-Äthylamino-benzoesäure. Man behandelt Diäthylanilin erst bei gewöhnlicher Temperatur, dann bei gelinder Wärme mit Phosgen und zersetzt das gebildete 4-Diäthylamino-benzoylchlorid mit Wasser (MICHLER, GRADMANN, *B.* 9, 1913). Beim Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure mit 2 Mol.-Gew. Äthyljodid und 3 Mol.-Gew. alkoh. Kali (M., G.). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 188° (M., G.), 193° (HOUBEN, FREUND, *B.* 42, 4822). Unlöslich in verd. Essigsäure (M., G.). — Liefert mit 4 Mol.-Gew. Natriumnitrit in verd. Salzsäure bei Zimmertemperatur 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure, 4-Äthylnitrosamino-benzoesäure, 3-Nitro-4-diäthylamino-benzoesäure, 4-Nitro-diäthylanilin und N-Nitroso-N-äthyl-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 728) (BAUDISCH, *B.* 39, 4297). Gibt bei der Nitrierung mit Salpetersäure 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure, 2,4-Dinitro-diäthylanilin, 2,4-Dinitro-äthylanilin, 2,4,6-Trinitro-äthylanilin und unter Umständen auch 4-Nitro-diäthylanilin (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1726; *C.* 1909 II, 606). —  $AgC_{11}H_{14}O_2N$  (M., G.). —  $2C_{11}H_{15}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Rote Krystalle (M., G.).

**Äthylester**  $C_{12}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen von 4-Amino-benzoesäure mit Kaliumhydroxyd, Äthylalkohol und 3 Mol.-Gew. Äthyljodid in der Kälte (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 197). Durch Erwärmung der Lösung von 4-Diäthylamino-benzoesäure in Alkohol mit konz. Schwefelsäure (FOLIN, *Am.* 19, 331; REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1727). — Tafeln (aus Alkohol). *F.*: 43° (F.). *Kp.*: 312–314° (M., W.). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; verbindet sich mit Säuren (M., W.). — Wird durch wäßriges und alkoholisches Ammoniak bei 100° nicht angegriffen (F.). Gibt bei der Nitrierung stets 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure-äthylester und, abhängig von den Versuchsbedingungen, auch 3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure-äthylester, sowie 2,4,6-Trinitro-äthylanilin (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1728).

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{11}H_{19}O_2N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Veresterung von 4-Diäthylamino-benzoesäure mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol in konz. Schwefelsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 180291; *C.* 1907 I, 1365). — Öl. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus Essigester). *F.*: 162–163°. Leicht löslich in Wasser.

**Amid**  $C_{11}H_{15}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch die Einw. von Phosphorpentachlorid auf die Salzsäureverbindung der 4-Diäthylamino-benzoesäure, erhalten durch Einw. von Chlorwasserstoff auf 4-Diäthylamino-benzoesäure in Chloroform, und Behandlung des so entstandenen Säurechlorids mit Ammoniak (FOLIN, *Am.* 19, 330). — Weiße Krystalle. *F.*: 136–137°. Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol.

**4-Diallylamino-benzoesäure**  $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_2 \cdot CH \cdot CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt ein Gemisch aus 4-Amino-benzoesäure, 3 Mol.-Gew. Allyljodid, überschüssigem Kaliumhydroxyd und Alkohol in der Kälte stehen (MICHAEL, WING, *Am.* 7, 198). — Prismen (aus Alkohol). *F.*: 127°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in heißem Alkohol.

**4-Pikrylamino-benzoesäure, 2,4,6-Trinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_9O_2N_4 = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Pikrylchlorid in Alkohol (WEDKIND, *B.* 33, 431). — Gelbe Blättchen (aus Eisessig). *F.*: 292–293°.

**4-Methylanilino-benzoesäure, N-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Chlorid dieser Säure entsteht, wenn man eine mit Phosgen (Bd. III, S. 13) gesättigte Lösung von N-Methyl-diphenylamin (Bd. XII,



S. 180) in Benzol im Druckrohr auf 100° erhitzt; man zersetzt das Chlorid mit Wasser (MICHLER, SARATOW, B. 14, 2180). — Blättchen (aus Alkohol). F: 184°. — Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 200° in Kohlendioxyd, Methylchlorid und Diphenylamin. —  $AgC_{14}H_{12}O_2N$ . Amorpher Niederschlag. —  $Ba(C_{14}H_{12}O_2N)_2$ . Blättchen.

**4-[ $\beta$ -Oxy-äthylamino]-benzoesäure**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und Äthylenoxyd (Syst. No. 2362) im geschlossenen Rohr bei 50° (LADENBURG, B. 6, 130). — Prismen (aus wäBr. Alkohol). F: 187°. Schwer löslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol. Zerfällt bei 210–260° in Kohlendioxyd und [ $\beta$ -Oxy-äthyl]-anilin (Bd. XII, S. 182). Verbindet sich mit Basen und Säuren. Die Verbindungen mit Basen sind in Wasser sehr leicht löslich. —  $C_9H_{11}O_3N + HNO_3$ . Tafeln und Prismen.

**N,N'-Methylen-bis-[4-amino-benzoesäure]**  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = CH_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Aus 5 g 4-Amino-benzoesäure, gelöst in wenig Alkohol, und 2 ccm 27,56%iger Formaldehydlösung (BISCHOFF, REINFELD, B. 36, 52). — Weißer, amorpher, Wasser zurückhaltender Niederschlag. Schmilzt wasserhaltig bei 161–162°, bei 100° getrocknet bei 167° bis 168°. Löslich in Alkohol und Aceton, sonst sehr wenig löslich bis unlöslich.

**Polymere 4-Methylenamino-benzoesäure**  $[C_8H_9O_2N]_x = [CH_2 \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H]_x$ . Präparat von Houben, Arnold. B. Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure in Eisessig mit Chlor-dimethyl-sulfat (Bd. I, S. 582) (HOUBEN, ARNOLD, B. 41, 1571). — Beginnt bei 220° sich dunkel zu färben; zersetzt sich bei etwa 250°.

Präparat von H. Euler, A. Euler. B. Beim Schütteln einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure mit (überschüssiger?) 40%iger Formaldehydlösung (H. EULER, A. EULER, C. 1905 I, 941). — Weißer, Wasser zurückhaltender Niederschlag. Enthält, bei 85° getrocknet, noch  $\frac{1}{2}$   $H_2O$  auf 1  $C_8H_9O_2N$ . Zersetzt sich bei 207°. Löslich in kalten Alkalien und Säuren.

**N,N'-[ $\beta,\beta$ -Trichlor-äthyliden]-bis-[4-amino-benzoesäure]**  $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_2 = CCl_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Kochen von Chloral und 4-Amino-benzoesäure in Benzol (WHEELER, JORDAN, Am. Soc. 31, 939). — Krystalle (aus Eisessig). F: 215–220° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff.

**4-Benzalamino-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und Benzaldehyd (MANCHOT, FURLONG, B. 42, 4389). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 193,5°.

**4-[4-Methyl-benzalamino]-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und 4-Methyl-benzaldehyd (M., F., B. 42, 4389). — Fast farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 241°.

**4-Cuminalamino-benzoesäure**  $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Cuminaldehyd (Bd. VII, S. 318) und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (M., F., B. 42, 4389). — Citronengelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 245°.

**4-[Diphenylmethylen-amino]-benzoesäure, Benzophenon-[4-carboxy-anil]**  $C_{20}H_{15}O_3N = (C_6H_5)_2C : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Benzophenonchlorid (Bd. V, S. 590) und 3 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure, gelöst in Chloroform (HANTZSCH, KRAFT, B. 24, 3522). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 240°. Schwer löslich in kaltem Alkohol, in Äther und Benzol, sehr leicht in Chloroform.

**4-Salicylalamino-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und Salicylaldehyd in Alkohol (MANCHOT, FURLONG, B. 42, 4384; SÄTTER, SHEPHERD, Soc. 95, 1945, 1948). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 265–266° (korr.); leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Eisessig, löslich in Äther, Benzol, Petroläther (SÄ., SH.). Ist phototrop — wird im direkten Sonnenlicht orangerot, um im Dunkeln wieder blaßgelb zu werden — und in beiden phototropen Formen thermotrop: die gelbe Form wird beim Erwärmen blutrot; auch die bei Belichtung entstandene Form nimmt durch Erhitzen eine tiefere Färbung an (M., F.; SÄ., SH.). —  $NaC_{14}H_{10}O_5N$ . Gelbe Prismen. Ist thermotrop (SÄ., SH.). —  $Ca(C_{14}H_{10}O_5N)_2$ . Gelbliche Blättchen. Thermotrop (SÄ., SH.). —  $Ba(C_{14}H_{10}O_5N)_2$ . Gelbliche Nadeln. Thermotrop (SÄ., SH.).

**4-[2-Methoxy-benzalamino]-benzoesäure**  $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) (MANCHOT,

FURLONG, *B.* 42, 4389; SENIER, SHEPHEARD, *Soc.* 95, 1949). — Gelbliche Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). Wird bei starker Abkühlung farblos (M., F.). F: 225,5° (korr.) (SM., SH.), 227° (M., F.). Löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwer in Benzol, Chloroform, Petroläther; die Lösung in Eisessig ist gelb, die anderen sind farblos; ist schwach thermotrop (SM., SH.).

**4-Salicylalamino-benzoessäure-methylester**  $C_{15}H_{13}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoessäure-methylester und Salicylaldehyd in Alkohol (MANCHOT, FURLONG, *B.* 42, 4383). — Verfilzte Masse gelber bis gelblicher Blättchen (aus Alkohol). Wird bei 100° dunkler, rötlich, beim Erkalten wieder hell. Wird bei starker Abkühlung farblos. F: 145°. Die Lösung in Amylalkohol ist beim Sieden dunkler als bei Zimmertemperatur.

**4-Salicylalamino-benzoessäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Existiert in einer gelben und einer roten Form<sup>1)</sup>.

a) Gelbe Form. Das Mol.-Gew. ist ebullioskopisch bestimmt (MANCHOT, FURLONG, *B.* 42, 3034). *B.* Aus 4-Amino-benzoessäure-äthylester und Salicylaldehyd in konzentrierter alkoholischer Lösung, wenn man rasch krystallisieren läßt (M., F., *B.* 42, 3031, 3032). Aus der roten Form, wenn man sie einige Zeit in amyalkoholischer Lösung kocht und dann abkühlt (M., F., *B.* 42, 3033). Durch Schmelzen der roten Form (M., F., *B.* 42, 3035). — Gelbe sechsseitige Tafeln. Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 87,5° (M., F., *B.* 42, 3032). Die Löslichkeit der gelben Form in Alkohol ist zunächst größer als die der roten Form, doch findet man infolge Ausbildung eines Gleichgewichtes nach einiger Zeit die gleiche Löslichkeit (M., F., *B.* 42, 3035). — Wird im Sonnenlicht rot; im Dunkeln kehrt die gelbe Farbe wieder (M., F., *B.* 42, 4385). Bei starker Abkühlung wird die gelbe Form fast farblos (M., F., *B.* 42, 4385). — Hydrochlorid. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die siedende benzolische Lösung der gelben Form (M., F., *B.* 42, 4386). Gelber krystallinischer Niederschlag; schmilzt bei 175–180° nach vorherigem Sintern; liefert beim Verreiben mit Wasser die gelbe Ausgangsform zurück (M., F., *B.* 42, 4387).

b) Rote Form. Das Mol.-Gew. ist kryoskopisch bestimmt (M., F., *B.* 42, 3035). *B.* Man läßt eine Lösung der gelben Form langsam krystallisieren (M., F., *B.* 42, 3031). Beim längeren Stehen der gelben Form mit Alkohol oder Amylalkohol (M., F., *B.* 42, 3033). — Orangerote prismatische Krystalle. Schmilzt bei 83° für einen Moment, wird aber, ohne daß es zur vollständigen Verflüssigung kommt, unter Gelbwerden sofort wieder fest, um dann bei 87,5° zu schmelzen (M., F., *B.* 42, 3032). Bei starker Abkühlung wird die rote Form gelbgrünlich (M., F., *B.* 42, 4385). — Hydrochlorid. *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die auf –15° abgekühlte äther. Lösung der roten Form (M., F., *B.* 42, 4386). Gelber krystallinischer Niederschlag. Schmilzt bei 175–180° nach vorherigem Sintern; liefert beim Verreiben mit Wasser die rote Ausgangsform zurück (M., F., *B.* 42, 4387).

**4-[2-Methoxy-benzalamino]-benzoessäure-äthylester**  $C_{17}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2-Methoxy-benzaldehyd und 4-Amino-benzoessäure-äthylester (M., F., *B.* 42, 4389). — Schwach gelbliche Krystallmasse (aus Alkohol). F: 106°.

**4-Anisalamino-benzoessäure**  $C_{15}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Auftreten zweier festen und zweier flüssigen Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze: VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 57, 362; *B.* 40, 1422.

**4-[4-Oxy-benzalamino]-benzoessäure-methylester**  $C_{15}H_{13}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Oxy-benzaldehyd und 4-Amino-benzoessäure-methylester (MANCHOT, FURLONG, *B.* 42, 4389). — Fast farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 189°.

**4-[4-Oxy-benzalamino]-benzoessäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoessäure-äthylester und 4-Oxy-benzaldehyd (M., F., *B.* 42, 4389). — Hellgelbe bis fast farblose Blättchen (aus Toluol). F: 174,5°. Wird bei starker Abkühlung farblos.

**4-Anisalamino-benzoessäure-äthylester**  $C_{17}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Bildet beim Erstarren der unterkühlten Schmelze eine krystallinisch-flüssige Form (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 57, 359).

**4-[Phenyl-(4-methoxy-phenyl)-methylen-amino]-benzoessäure, 4-Methoxy-benzophenon-[4-carboxy-anil]**  $C_{21}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5) \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Methoxy-benzophenonchlorid (Bd. VI, S. 677) und 3 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoessäure, gelöst in Chloroform (HANTZSCH, KRAFT, *B.* 24, 3523). — Gelbe Blättchen (aus Chloroform). F: 216°.

**4-[2,4-Trioxo-benzylamino]-benzoessäure**  $C_{14}H_{11}O_8N = (HO)_2C_6H_2 \cdot CH(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus 4-Amino-benzoessäure und Resorcydaldehyd (Bd. VIII, S. 241) in Gegenwart von Salzsäure (GATTERMANN, *A.* 357, 336). —  $C_{14}H_{11}O_8N + HCl$ . Gelbe Krystalle. Zersetzt sich beim Erhitzen.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] MANCHOT, *A.* 368, 103.

**4-Vanillalamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_4N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Vanillin und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Alkohol (MANCHOT, FURLONG, *B.* 42, 4387). — Amorph. *F.*: 209°. Leicht löslich in Alkohol. Schmilzt in heißem Wasser bei 70° zu einem roten Öl, das sich in viel siedendem Wasser löst. Beim Erkalten erstarrt das Öl zu roten Nadeln, die beim Trocknen das krystallinische Aussehen verlieren; die feste Substanz verliert bei 75–77° die rote Farbe und schmilzt gegen 200°.

**Äthylester**  $C_{17}H_{19}O_4N = (HO)(CH_3 \cdot O)C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Vanillin und 4-Amino-benzoesäure-äthylester (M., F., *B.* 42, 4387). — Schwach gelbliche Blättchen (aus Toluol). *F.*: 149°. —  $C_{17}H_{19}O_4N + HCl$ . *F.*: 213–217°.

**4-Formamino-benzoesäure**  $C_8H_7O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure und konz. Ameisensäure (ZEHR, *B.* 23, 3633). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter heftiger Zersetzung bei 268°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol.

**N,N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-formamidin**  $C_{18}H_{15}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure und Orthoameisensäureäthylester in alkoh. Lösung auf dem Wasserbade (GOLDSCHMIDT, *Ch. Z.* 26, 743). — Gelblichweiße Krystalle. *F.*: 235°. Leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten.

**4-Acetamino-benzoesäure**  $C_9H_9O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von Acet-p-toluidin mit Kaliumpermanganat (HOFMANN, *B.* 9, 1302; KAISER, *B.* 18, 2942; ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* 36, 1801) oder mit Calciumpermanganat (UL., Uz.). Entsteht ferner bei der Oxydation von  $\omega$ -Chlor-4-acetamino-acetophenon mit Kaliumpermanganat (KUNCKELL, *B.* 33, 2645). Aus 4-Amino-benzoesäure beim Erhitzen mit Natriumacetat und Eisessig (RITSERT, EPSTEIN, *D. R. P.* 151725; *C.* 1904 I, 1587). Beim Behandeln eines Metallsalzes der 4-Amino-benzoesäure in wäßr. Lösung mit Essigsäureanhydrid (Höchst-Farbw., *D. R. P.* 129000; *C.* 1902 I, 686). — Nadeln. *F.*: 250° (Zers.) (Ho.), 250–251° (K.A.), 256,5° (UL., Uz.). Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (Ho.). Kryoskopisches Verhalten in Phenol: ROBERTSON, *Soc.* 85, 1618. Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $5,17 \times 10^{-4}$  (durch Leitfähigkeitsmessung bestimmt) (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 263). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure und 4-Amino-benzoesäure (Ho.). — Kupfersalz. Unlöslich in Wasser (Ho.). —  $AgC_8H_7O_3N$ . Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser (Ho.).

Verbindung von 4-Acetamino-benzoesäure mit 4-Nitro-benzoesäure  $C_{16}H_{11}O_6N_2 = C_8H_7O_3N + C_8H_5O_4N$ . *B.* Findet sich im Harn von Kaninchen, denen 4-Nitrobenzaldehyd eingegeben wurde (COHN, *H.* 17, 296). Aus 4-Nitro-benzoesäure und 4-Acetamino-benzoesäure in Wasser (C., *H.* 17, 306). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 252–254°. Kaum löslich in Wasser, leicht in kochendem Alkohol. —  $Ag_2C_{16}H_{11}O_6N_2$ . Blättchen (aus heißem Wasser). —  $CaC_{16}H_{11}O_6N_2 + aq$ . Nadeln.

**4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{10}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-methylester mit Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* 311, 156, 158; E., *D. R. P.* 106502; *C.* 1900 I, 883). — Krystalle (aus absol. Alkohol). *F.*: 138°. Schwer löslich in Benzol.

**4-Acetamino-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester durch Erhitzen mit Eisessig und Natriumacetat (RITSERT, EPSTEIN, *D. R. P.* 151725; *C.* 1904 I, 1587). — *F.*: 110°. Sehr leicht löslich in heißem Benzol.

**4-Chloracetamino-benzoesäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Amino-benzoesäure-äthylester mit Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, *D. R. P.* 106502; *C.* 1900 I, 883). — Nadeln. *F.*: 116°.

**4-Acetamino-benzoesäure- $\beta$ -naphthylester**  $C_{19}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure- $\beta$ -naphthylester mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, CRÉPIEU, *B.* 35, 3419). — Prismatische Nadeln (aus Chloroform + Ligroin). *F.*: 173°. Leicht löslich in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

**4-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, Guajacol-[4-acetamino-benzoat]**  $C_{16}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-phenyl]-ester mit Essigsäureanhydrid (RIEDEL, *D. R. P.* 67923; *Frdl.* 3, 868). — Krystalle. *F.*: 179°. Färbt sich am Licht.

**4-Acetamino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester, Eugenol-[4-acetamino-benzoat]**  $C_{19}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2$ . *B.*

Beim Behandeln von 4-Amino-benzoesäure-[2-methoxy-4-allyl-phenyl]-ester mit Essigsäureanhydrid (R., D. R. P. 67923; *Frül.* 3, 868). — Nadeln. F: 160—161°.

4-Acetamino-benzonitril  $C_8H_7ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Kochen von 4-Amino-benzonitril mit Essigsäureanhydrid (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* 25, 482). — Nadeln (aus Wasser). F: 200°.

4-[Acetyläthylamino]-benzoesäure  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Äthylamino-benzoesäure durch Kochen mit Acetylchlorid oder besser beim Schütteln der wäBr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-benzoesäure mit Acetanhydrid (HOUBEN, FREUND, *B.* 42, 4823). — Plättchen (aus Wasser). F: 180°.

4-[Chloracetyl-äthylamino]-benzoesäure  $C_{11}H_{13}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln der wäBr. Lösung des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-benzoesäure mit Chloracetylchlorid (H., F., *B.* 42, 4824). — Blättchen (aus Wasser). F: 163—164°.

4-[Acetyl-(3,5-dibrom-2-oxy-benzyl)-amino]-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_4NBr_2 = HO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3,5,1'-Tribrom-2-acetoxy-1-methyl-benzol (Bd. VI, S. 362) und 4-Amino-benzoesäure in alkoh. Lösung (AUWERS, ULRICH, *A.* 332, 198). — Würfel (aus Methylalkohol). F: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, fast unlöslich in Ligroin.

4-Propionylamino-benzonitril  $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzonitril mit Propionsäureanhydrid (BOGERT, KOHNSTAMM, *Am. Soc.* 25, 483). — Krystalle (aus Wasser). F: 169°.

4-Benzamino-benzoesäure  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintragen von Chromsäure in eine eisessigsäure Lösung von Benz-p-toluidid (Bd. XII, S. 926) (BRÜCKNER, *A.* 205, 127). — Nadeln (aus Alkohol). F: 278°. Wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Eisessig. — Silbersalz. Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich. —  $Ca(C_{14}H_{11}O_3N)_2$ . Unlöslicher Niederschlag. —  $Ba(C_{14}H_{11}O_3N)_2$ . Unlöslicher Niederschlag.

Äthylester  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester und Benzoylchlorid in Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Aluminiumchlorid (LIMPRIOT, SAAB, *A.* 303, 278). — Blättchen (aus Alkohol). F: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwerer in Äther.

$\beta$ -Naphthylester  $C_{24}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure- $\beta$ -naphthylester in Alkohol mit Benzoylchlorid (REVERDIN, CRÉPIEUX, *B.* 35, 3419). — Nadeln (aus Benzol). F: 210°. Löslich in 80—90 Tln. siedendem Benzol.

[ $\beta$ -Benzamino-äthyl]-ester  $C_{23}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure-[ $\beta$ -amino-äthyl]-ester und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (FORSTER, FIERZ, *Soc.* 93, 1870). — Nadeln (aus Aceton). F: 212°.

4-Cinnamoylamino-benzoesäure  $C_{16}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 20 g Zimtsäurechlorid und 33 g 4-Amino-benzoesäure beim Erwärmen (REINICKE, *A.* 341, 96). — Krystalle (aus Alkohol). F: 282° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in heißem Alkohol.

N,N'-Malonyl-bis-[4-amino-benzoesäure], N,N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-malonamid, Malonanilid-dicarbonsäure-(4,4')  $C_{17}H_{14}O_6N_2 = CH_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure und Malonester auf 165—170° (v. POLLACK, *M.* 26, 327). — Zersetzt sich bei 276°. Zersetzt sich bei der Vakuumdestillation. — Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin entsteht das Bis-phenylhydrazid  $C_{26}H_{26}O_4N_4$  (Syst. No. 2065). —  $Ag_2C_{17}H_{14}O_6N_2$ .

N-[4-Carboxy-phenyl]-succinamidsäure, Succinanilsäure-carbonsäure-(4)  $C_{11}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von N-p-Tolylsuccinimid (Syst. No. 3204) mit 6 Mol.-Gew. Kaliumpermanganat in verdünnter heißer wäBriger Lösung (MICHAEL, *B.* 10, 577). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). F: 225—226°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem; ziemlich löslich in kaltem Alkohol, sehr leicht in heißem. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Bernsteinsäure und 4-Amino-benzoesäure. —  $AgC_{11}H_{10}O_5N$ . Flockiger Niederschlag.

N-[4-Carboxy-phenyl]-phthalamidsäure  $C_{15}H_{11}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von N-p-Tolyl-phthalimid (Syst. No. 3210) mit Kaliumpermanganatlösung (*M.*, *B.* 10, 579). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 275—277°. Fast unlöslich in heißem Wasser.

**N.N'-Phthalyl-bis-[4-amino-benzoesäure-äthylester], N.N'-Bis-[4-carbäthoxy-phenyl]-phthalamid**  $C_{26}H_{24}O_8N_2 = C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_2H_5 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester und Phthalylchlorid (Bd. IX, S. 805) in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid (LIMPRICHT, SAAR, A. 303, 279). — Krystalle (aus Essigester). *F.*: 188°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

b) N-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit Kohlensäure.

**4-Ureido-benzoesäure, [4-Carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_8H_8O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff beim Zusammenschmelzen von 4-Amino-benzoesäure mit Harnstoff (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 369). Aus salzsaurem 4-Amino-benzoesäure und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung (G.). Zur Reinigung wird das Ammoniumsalz dargestellt (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 329). — Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser und Äther, schwer in Aceton; schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). — Ammoniumsalz. Tafeln. Leicht löslich in Wasser (Z., H.). —  $Ba(C_8H_7O_3N_2)_2$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (G.).

**4-[ $\omega$ -Methyl-ureido]-benzoesäure, N-Methyl-N'-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_9H_{10}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff bei 12—13-stdg. Erhitzen von 12,3 g 4-Amino-benzoesäure mit 7,4 g Methylharnstoff (Bd. IV, S. 64) auf 110—115° (GUARESCHI, B. 25 Ref., 327). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in Alkohol.

**4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-benzoesäure, N-Phenyl-N'-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 8 bis 10-stdg. Erhitzen von 10 g 4-Amino-benzoesäure mit 10 g Phenylharnstoff (Bd. XII, S. 346) auf 120—130° (G., B. 25 Ref., 328). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt nicht bei 300°. Schwer löslich in kaltem Alkohol. —  $NH_4C_{14}H_{11}O_3N_2$ . Blättchen. —  $AgC_{14}H_{11}O_3N_2$ . Krystallinischer Niederschlag. —  $Mg(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$ . Tafeln oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser. —  $Ca(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$  (bei 120°). Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_{14}H_{11}O_3N_2)_2$ .

**N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-benzoesäure], N.N'-Bis-[4-carboxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4')**  $C_{16}H_{12}O_5N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Entsteht neben 4-Ureido-benzoesäure beim Schmelzen von 4-Amino-benzoesäure mit Harnstoff (Bd. III, S. 42) (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 370). Bei 12—13-stdg. Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit Methylharnstoff (Bd. IV, S. 64) auf 110—115°, neben 4-[ $\omega$ -Methyl-ureido]-benzoesäure (GUARESCHI, B. 25 Ref., 327). Bei längerem Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 679) oder  $\alpha$ -Äthyl-acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von etwas Pyridin (TROEGER, *J. pr.* [2] 60, 513). Das Bariumsalz entsteht bei längerem Kochen von 4-ureido-benzoesaurem Barium mit Wasser (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 331). — Nadeln. Sehr schwer löslich bis unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Z., H.). Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). —  $BaC_{16}H_{10}O_5N_2$ . Krystalle (Gr.).

**4-Ureido-benzoesäure-methylester, [4-Carbomethoxy-phenyl]-harnstoff**  $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der 4-Ureido-benzoesäure und Methyljodid (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 331). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: 252°. Schwer löslich in Aceton, Äther und Benzol.

**N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-benzoesäure-methylester], N.N'-Bis-[4-carbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4')-dimethylester**  $C_{17}H_{14}O_5N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Silbersalz der Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4') und Methyljodid (Z., H., A. 291, 332). — Tafelchen (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 246° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther und Aceton.

**[4-Carbäthoxy-phenyl]-carbamidsäure-[2-oxy-phenyl]-ester**  $C_{16}H_{12}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Durch Erwärmen von Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) mit 4-Amino-benzoesäure-äthylester (Höchster Farb., D. R. P. 92535; *Frdl.* 4, 1110). — Nadeln. *F.*: 170—171°.

**N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-benzoesäure-propylester], Carbanilid-dicarbonsäure-(4.4')-dipropylester**  $C_{21}H_{18}O_5N_2 = CO(NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3)_2$ . Weißes Pulver. *F.*: 171—172°; leicht löslich in Alkohol, sonst sehr wenig löslich; wurde unter dem Namen „Dipropäsin“ als Anästhetikum in den Handel gebracht (C. 1908 II, 2030).

**4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-benzoesäure-anilid, Carbanilid-carbonsäure-(4)-anilid**  $C_{20}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus Carbodiphenylimid (Bd. XII, S. 449) und 4-Amino-benzoesäure in siedendem Benzol (BUSCH, BLUME, PUNGS, *J. pr.* [2] 79, 539). — Nadelchen (aus Pyridin + Alkohol). *F.*: oberhalb 300°. Sehr wenig löslich.

**4-[Carbäthoxy-äthylamino]-benzoesäure, Äthyl-[4-carboxy-phenyl]-urethan**  $C_{11}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Schütteln des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-benzoesäure mit Chlorameisensäureester (Bd. III, S. 10) in Wasser (HOUBEN, *Fremund*, *B.* 42, 4824). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 130°.

c) *N*-Derivate der 4-Amino-benzoesäure, entstanden durch Kuppelung mit weiteren Oxy-carbonsäuren, mit Oxo-carbonsäuren, Oxy-aminen und Amino-carbonsäuren, soweit diesen Kuppelungsprodukten nach den Anordnungsregeln dieses Handbuches keine spätere Stelle zukommt (vgl. Bd. I, S. 28).

**4-Carboxy-anilinoessigsäure, Anilinoessigsäure-p-carbonsäure, N-[4-Carboxy-phenyl]-glycin, Phenylglycin-p-carbonsäure**  $C_9H_7O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von 25 g 4-Amino-benzoesäure mit 20,6 g Chloressigsäure, 32,8 g Soda und 1 l Wasser (MAUTHNER, *Suida*, *M.* 11, 380). — Krystallmehl (aus viel Wasser). Schmilzt bei 219–221° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. —  $Cu(C_9H_7O_4N)_2$ . Dunkelgrüner, amorpher Niederschlag. —  $Ca(C_9H_7O_4N)_2 + 3 H_2O$ . Krystallpulver. —  $Ba(C_9H_7O_4N)_2 + 4 H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

**4-[Cyanmethyl-amino]-benzoesäure, Phenylglycinnitril-p-carbonsäure**  $C_9H_7O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure in verd. Salzsäure mit Kaliumcyanid-Lösung und Formaldehyd (HOUBEN, *Arnold*, *B.* 41, 1572). Aus polymerer 4-Methylenamino-benzoesäure (S. 430) in verd. Salzsäure mit verd. Kaliumcyanid-Lösung (H., A.). — Krystallpulver (aus Aceton). Bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 177° unter Zersetzung.

**$\beta$ -[4-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril**  $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril  $NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , s. u.

**Diphenylamin-dicarbonssäure-(2.4')**  $C_{14}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen der Alkalisalze der 4-Amino-benzoesäure und 2-Chlor-benzoesäure in wäßr. Lösung unter Druck bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 115–120° (Höchster Farb., *D. R. P.* 148179; *C.* 1904 I, 412). Durch Kochen von 2-chlor-benzoesäurem Kalium und 4-Amino-benzoesäure in wenig Amylalkohol in Gegenwart von wasserfreier Soda und etwas Kupferpulver (ULLMANN, *Hoz*, *A.* 355, 356). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 290° (U., *Hoz*), 282–283° (Hö. F.) unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Alkohol (U., *Hoz*).

**4.6-Dinitro-diphenylamin-dicarbonssäure-(2.4')**  $C_{14}H_9O_6N_5 = HO_2C \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure mit 4-Amino-benzoesäure in Gegenwart von wäßr. Sodalösung (PURGOTTI, *Lunini*, *G.* 33 II, 332). — Hellgelbe Krystalle (aus Essigsäure). *F*: 264–265°. Unlöslich in Chloroform, Äther, Benzol, sehr wenig löslich in kaltem, schwer in warmem Wasser, ziemlich in Essigsäure, Alkohol und Aceton.

**$\alpha$ -[4-Carbäthoxy-anilino]- $\alpha$ -methyl-glutarsäure- $\alpha'$ -äthylester- $\alpha$ -nitril,  $\gamma$ -[4-Carbäthoxy-anilino]- $\gamma$ -cyan-valeriansäure-äthylester**  $C_{17}H_{21}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure-äthylester, Lavulinsäureäthylester (Bd. III, S. 675) und Blausäure in absolut-alkoholischer Lösung unter Druck bei 100° (WEBER, *B.* 40, 4050). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F*: 75°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, fast unlöslich in Wasser und Ligroin. — Gibt mit kalter rauchender Salzsäure *N*-[4-Carbäthoxy-phenyl]- $\alpha'$ -methyl- $\alpha$ -pyrrolidon- $\alpha'$ -carbonsäureamid (Syst. No. 3366).

**$\beta$ -[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäurenitril, Acetessigsäurenitril-[4-carboxy-anil] bzw.  $\beta$ -[4-Carboxy-anilino]-crotonsäurenitril**  $C_{11}H_{10}O_3N_2 = NC \cdot CH_2 \cdot C(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $NC \cdot CH : C(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Diacetonitril (Bd. III, S. 660) in verd. Essigsäure (E. v. MEYER, *C.* 1908 II, 592; *J. pr.* [2] 78, 503). — Nadeln. *F*: 158°.

**4-[Acetoacetyl-amino]-benzoesäure, Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid]**  $C_{11}H_{11}O_6N = CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoesäure und Acetessigester (Bd. III, S. 632) bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbad (TROEGER, *J. pr.* [2] 60, 508). — Nadelchen (aus Eisessig). *F*: 190°. Löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther; löslich unter Aufbrausen in Soda. Das Natriumsalz scheint schon in kalter, wäßriger Lösung zu zerfallen.



$\beta$ -[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-[4-carboxy-anilid], Acetessigsäure-[4-carboxy-anilid]-[4-carboxy-anil] bzw.  $\beta$ -[4-Carboxy-anilino]-crotonsäure-[4-carboxy-anilid]  $C_{13}H_{10}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  bzw.  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot O(CH_3) : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch längeres Erhitzen von Acetessigester und 4-Amino-benzoesäure bei Gegenwart von etwas Pyridin (T., J. pr. [2] 60, 510). — Gelblichweiße amorphe Substanz. Unlöslich in den üblichen Lösungsmitteln.

4-[( $\alpha$ -Chlor-acetoacetyl)-amino]-benzoesäure,  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid]  $C_{11}H_{10}O_4NCl = CH_3 \cdot CO \cdot CHCl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) bei kurzem Erwärmen (T., J. pr. [2] 60, 519). — Krystalle (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser. Wird in alkoholischer Lösung durch Wasser beim Erhitzen zersetzt.

4-[( $\alpha$ -Aceto-propionylamino)-benzoesäure,  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid]  $C_{13}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. In sehr geringer Ausbeute aus 4-Amino-benzoesäure und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) beim Erhitzen (T., J. pr. [2] 60, 511). — Schwach gelbliche Krystalle (aus Wasser). F: 195–196°.

$\alpha$ -Oxy-acetessigsäure-[4-carboxy-anilid] (P)  $C_{11}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H(?)$ . B. Aus 4-Amino-benzoesäure und  $\alpha$ -Chlor-acetessigsäure-äthylester (Bd. III, S. 662) bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade (T., J. pr. [2] 60, 516). — Nicht krystallisierbar. F: 185°. Löslich in viel heißem Alkohol, Eisessig und heißem Essigester, schwer löslich in Benzol. Wird von Soda gelöst; das sich abscheidende Salz gehört aber einer anderen Verbindung an. — Salzsäure liefert in der Hitze 4-Amino-benzoesäure zurück.

4-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylamino]-benzoesäure, N-[4-Carboxy-phenyl]-leukauramin  $C_{24}H_{27}O_4N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-benzoesäure mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in Alkohol (MÖHLAU, HEINZE, B. 35, 374). — Prismen (aus Chloroform). F: 192–193°. Leicht löslich in Aceton, Benzol und Chloroform, schwer in Alkohol und Äther. —  $NaC_{24}H_{25}O_4N_3$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

4-Glycylamino-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester (S. 432) mit methylalkoholischem Ammoniak bei 60–70° (EINHORN, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). Aus 4-Amino-benzoesäure-methylester und salzsaurem Aminoessigsäure-äthylester (Bd. IV, S. 340) oder salzsaurem Aminoacetamid (Bd. IV, S. 343) bei 160° (E., D. R. P. 108027; C. 1900 I, 1115). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 91°. — Hydrobromid. Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 250°.

4-[(N-Methyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methylamin auf 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester in wäßr. Alkohol (EINHORN, OFFENHEIMER, A. 311, 166; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Nadelchen (aus Essigester). F: 108–109°; unlöslich in Äther (E., O.). —  $C_{11}H_{14}O_3N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 225–226° (E., O.).

4-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester  $C_{13}H_{17}O_3N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester und Äthylamin in wäßr. Alkohol (E., O., A. 311, 166; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 101–102°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Äther. —  $C_{13}H_{17}O_3N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F: 218°.

4-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-methylester  $C_{15}H_{21}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 4-Chloracetamino-benzoesäure-methylester und Diäthylamin in absol. Alkohol (E., O., A. 311, 166; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 59–60°. —  $C_{15}H_{21}O_3N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F: 186–187°. —  $C_{15}H_{21}O_3N_2 + HBr$ . Kryställchen (aus Alkohol + Äther). F: 170,5°.

4-[(N,N-Dimethyl-glycyl)-amino]-benzoesäure-äthylester  $C_{12}H_{15}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Chloracetamino-benzoesäure-äthylester und Dimethylamin (EINHORN, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. — Hydrojodid. Blättchen. F: 85°.

$\beta$ -[4-Carboxy-anilino]-crotonsäure-[4-carboxy-anilid]  $C_{12}H_{10}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\beta$ -[4-Carboxy-phenylimino]-buttersäure-[4-carboxy-anilid]  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , S. 436.

d) N-Derivate der 4-Amino-benzoessäure, entstanden durch Kuppelung mit anorganischen Säuren.

4-Benzolsulfamino-benzoessäure  $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Amino-benzoessäure und Benzolsulfochlorid in alkalisch gehaltener Lösung (SCHÖNBERG, B. 40, 1615). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 212° und zersetzt sich bei 250°.

[4-Carbomethoxy-phenyl]-sulfamidsäure  $C_9H_9O_4NS = HO_2S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Die Natriumverbindung entsteht bei der Reduktion von 4-Nitro-benzoessäure-methylester (Bd. IX, S. 390) mit Natrium- oder Ammoniumdisulfid oder mit Natriumdisulfid, das vorher etwa zu  $\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2}$  neutralisiert worden ist, in Wasser (WEIL, D. R. P. 147552; C. 1904 I, 128). — Natriumsalz. Prismen. Sintert von 85° ab, wird bei weiterem Erhitzen fest, ohne ganz zu schmelzen.

[4-Carbäthoxy-phenyl]-sulfamidsäure  $C_9H_{11}O_4NS = HO_2S \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Die Natriumverbindung entsteht analog der vorangehenden Verbindung (WEIL, D. R. P. 147552; C. 1904 I, 128). — Natriumsalz. Nadeln (aus Alkohol). Sintert von 55° ab, schmilzt bei 100° unter Zersetzung.

4-Methylnitrosamino-benzoessäure  $C_8H_9O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Methylamino-benzoessäure in saurer Lösung; man reinigt durch Überführung in das Ammoniumsalz (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3741; vgl. JAFFÉ, B. 38, 1212; BAUDISCH, B. 39, 4297). Bei der Behandlung von 4-Dimethylamino-benzoessäure mit Salzsäure und Natriumnitrit in wäßr. Lösung bei höchstens +5° neben anderen Produkten (BAUDISCH, B. 39, 4296). — Schwach strohgelbe Nadelchen (aus Toluol oder Alkohol). F: 217° (B.), 215—217° (H., SCH.). Unlöslich in konz. Salzsäure (B.). — Durch Einw. von absolut-alkoholischer Salzsäure entsteht das Hydrochlorid des 4-Methylamino-benzoessäure-äthylesters (H., SCH.). —  $NH_4C_8H_9O_3N_2$ . Goldgelbe prismatische Nadeln. Verliert beim Erhitzen die goldgelbe Farbe und wird heller; schmilzt bei 215—217° unter Zersetzung (H., SCH.).

Äthylester  $C_{10}H_{11}O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit auf das Hydrochlorid des 4-Methylamino-benzoessäure-äthylesters in verd. Salzsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3744). — Nadeln (aus Petroläther). F: 57°.

Nitril  $C_8H_8ON_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Behandeln von 4-Dimethylamino-benzonitril in verd. Salzsäure mit 1,5 Mol.-Gew. Natriumnitrit bei 0° (F. SACHS, STIMMER, B. 37, 1741). — Krystalle (aus Wasser). F: 125°. — Zeigt die LIEBERMANNSCHE Reaktion. Liefert durch Kochen mit Salzsäure 4-Methylamino-benzonitril.

4-Äthylnitrosamino-benzoessäure  $C_8H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit auf 4-Äthylamino-benzoessäure in verd. Schwefelsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, B. 42, 3749; vgl. H., FREUND, B. 42, 4823). Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf 4-Diäthylamino-benzoessäure, neben anderen Produkten (BAUDISCH, B. 39, 4298). — Strohgelbe Nadelchen (aus Alkohol oder Wasser). Schmilzt bei 193—194° nach vorangehender Dunkelfärbung und Kontraktion (B.), bei 186° (H., SCH.).

Phosphorsäure-dimethylester-[4-carbomethoxy-anilid], [p-Amino-benzoessäure-N-phosphinsäure]-trimethylester  $C_{10}H_{14}O_5NP = (CH_3 \cdot O)_3OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Methylalkohol auf Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid] (MICHAELIS, v. ARNDT, A. 326, 244). Kp: 166—167°.

Phosphorsäure-diäthylester-[4-carbäthoxy-anilid], [p-Amino-benzoessäure-N-phosphinsäure]-triäthylester  $C_{12}H_{20}O_5NP = (C_2H_5 \cdot O)_3OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Alkohol auf Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid] (M., v. A., A. 326, 244). — Flüssigkeit.  $Kp_{25-30}$ : 113—118°; Kp: 206—207°. Ziemlich beständig.

Phosphorsäure-dichlorid-[4-chlorformyl-anilid], „p-Amino-benzoylchlorid-N-oxychlorphosphin“  $C_8H_8O_3NCl_2P = Cl_2OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot COCl$ . B. Bei der Einw. von Phosphorpentachlorid auf salzsaure 4-Amino-benzoessäure in Chloroformsuspension (M., v. A., A. 326, 244). — Prismen (aus Chloroform). F: 168°. — Geht mit Wasser glatt in phosphorsäure 4-Amino-benzoessäure über.

*Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzoesäure.*

**2-Chlor-4-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen einer Lösung von 1 Mol.-Gew. 2-Chlor-4-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 404) in 13 Mol.-Gew. wäßr. Ammoniak mit  $6\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Eisenvitriol (TIEMANN, *B.* 24, 708). Durch Erwärmen von 2- $\omega$ -Dichlor-4-acetamino-acetophenon (S. 49) mit Kaliumpermanganat in stark verdünnter Schwefelsäure bei Gegenwart von Magnesiumsulfat und Kochen der entstandenen 2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* 40, 3395). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 213° (K., R.), 214,5° (T.). — Liefert in alkoh. Lösung beim Erwärmen mit Äthylnitrit 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) (T.).

**2-Chlor-4-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_9O_2NCl = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus Wasser). *F*: 206—207°; leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in Benzol und Äther (KUNCKELL, RICHARTZ, *B.* 40, 3395).

**3-Chlor-4-dimethylamino-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_2NCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Man diazotiert 8 g des Hydrochlorids der 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 451) welche in 300 ccm Wasser und 10 ccm Salzsäure gelöst sind, und fügt die Lösung zu einer konzentrierten, siedenden Lösung von 7 g Kupfersulfat in Wasser hinzu (REVERDIN, DELÉTRA, *B.* 39, 973; 40, 3688; *Bl.* [3] 35, 312; [4] 1, 997). — Blättchen oder Prismen (aus Essigsäure, Benzol oder Alkohol). *F*: 178—179°. Sehr wenig löslich in Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien oder Mineralsäuren. —  $Ba(C_9H_9O_2NCl)_2$ . Rötliche Blättchen.

**3,5-Dibrom-4-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben 2,4,6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663), beim Eingießen von Bromwasser in eine angesäuerte wäßrige Lösung von 4-Amino-benzoesäure (S. 418) (BEILSTEIN, GEITNER, *A.* 130, 1). — Nadeln (aus Alkohol). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Zersetzt sich beim Schmelzen. —  $NH_4C_7H_4O_2NBr_2 + 2 H_2O$ . Nadeln. —  $NaC_7H_4O_2NBr_2 + 5 H_2O$ . Nadeln. —  $Ca(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 5 H_2O$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_7H_4O_2NBr_2)_2 + 4 H_2O$ . Haarförmige Krystalle. Fast unlöslich in kaltem Wasser, sehr schwer löslich in heißem.

**2-Jod-4-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NI = H_2N \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Behandeln von 2-Jod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 995) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat bei 70—80° und Kochen der hierbei entstandenen 2-Jod-4-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (WILLGERODT, GARTNER, *B.* 41, 2824). Durch Kochen der 2-Jod-4-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 409) mit Zinnchlorür und Eisessig (W., G.). — Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). *F*: 180° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwer in heißem Wasser. Färbt sich an der Luft leicht braun. —  $AgC_7H_5O_2NI$ . Nadelchen (aus Wasser). Schwärzt sich am Licht. —  $C_7H_5O_2NI + HCl$ . Säulen (aus saurehaltigem Wasser). Bräunt sich an der Luft.

**Methylester**  $C_8H_7O_2NI = H_2N \cdot C_6H_4I \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Kochen von salzsaurer 2-Jod-4-amino-benzoesäure mit Methylalkohol (W., G., *B.* 41, 2826). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 112°.

**2-Jod-4-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_9O_2NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* s. oben im Artikel 2-Jod-4-amino-benzoesäure. — Nadeln (aus Wasser). *F*: 213—214°; leicht löslich in Eisessig, Alkohol, weniger in Chloroform (W., G., *B.* 41, 2824).

**3-Jod-4-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2NI = H_2N \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten der äquimolekularen Menge dampfförmigen Monochlorjods in eine Lösung von 4-Amino-benzoesäure (S. 418) in Salzsäure (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 456). Neben 3,5-Dijod-4-amino-benzoesäure (S. 439) und 4-Amino-benzoesäure (S. 418) bei kurzem, gelindem Kochen von 3-Jod-4-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Salzsäure (W., L., *Am.* 42, 456). — Hellgelbe Prismen. *F*: 201—202°.

**3-Jod-4-dimethylamino-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_2NI = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 451) durch Diazotieren und Umsetzen der Diazoverbindung mit Jodkalium (REVERDIN, *B.* 40, 3689; *Bl.* [4] 1, 998). — Nadeln (aus Benzol oder Alkohol). *F*: 190—191° (Zers.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, sonst leicht löslich.

**3-Jod-4-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_9O_2NI = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4I \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 3-Jod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit Kaliumpermanganat in Gegen-

wart von Magnesiumsulfat (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 453). — Nadeln (aus Wasser). Prismen (aus Alkohol). F: 230°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in heißem Wasser. Gibt bei kurzem gelinden Kochen mit konz. Salzsäure 3-Jod-4-amino-benzoesäure (S. 438), bei stärkerem Kochen 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (s. u.) und 4-Amino-benzoesäure (S. 418).

**3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure**  $C_7H_4O_2NI_2 = H_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 444. — B. Durch Einleiten der Dämpfe von 2 Mol.-Gew. Monochlorjod in eine Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-benzoesäure (S. 418) in stark überschüssiger verdünnter Salzsäure (MICHAEL, NORTON, *Am.* 1, 264). Beim Erwärmen einer Lösung von 4-Amino-benzoesäure in viel verd. Salzsäure mit 1 Mol.-Gew. Monochlorjod (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 456). Neben 4-Amino-benzoesäure beim Kochen von 3-Jod-4-acetamino-benzoesäure (S. 438) mit konz. Salzsäure (W., L., *Am.* 42, 454). Durch Oxydation von 3.5-Dijod-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 996) in siedendem Wasser mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat, Konzentrieren der Lösung und Fällen mit Salzsäure (W., L., *Am.* 42, 455). — Nadeln (aus Essigsäure mit Ammoniak). Schmilzt nicht bis 350° (W., L.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und Essigsäure, sehr schwer löslich in Essigester, leichter in Nitrobenzol (M., N.). Verbindet sich nicht mit Säuren (M., N.). Leicht löslich in Alkalien (M., N.). Das Kaliumsalz gibt in siedender wäßriger Lösung mit Jod 2.4.6-Trijod-anilin (Bd. XII, S. 676) (W., L.). 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure läßt sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit Natriumnitrit diazotieren (W., L.). — Salze: M. N.  $NaC_7H_3O_2NI_2 + 5H_2O$ . Nadeln. Ganz unlöslich in kaltem Wasser, mäßig löslich in heißem. —  $AgC_7H_3O_2NI_2$ . Flockiger Niederschlag. —  $Ba(C_7H_3O_2NI_2)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $C_7H_4O_2NI_2 = H_2N \cdot C_6H_2I_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Kaliumsalz der 3.5-Dijod-4-amino-benzoesäure (s. o.) in Alkohol mit Äthyljodid auf dem Wasserbade (WHEELER, LIDDLE, *Am.* 42, 455). — Nadeln (aus Alkohol). F: 148°.

**2-Nitro-4-amino-benzoesäure**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 10 g 2.4-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 411) in 30 ccm absol. Alkohol mit 10 ccm Hydrazinhydrat (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] 76, 288). Durch Erwärmen von 2.4-Dinitro-benzoesäure mit Natriumsulfidlösung (Höchster Farbw., D. R. P. 204884; C. 1909 I, 474). Durch Oxydation von 2-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 998) mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat und Verseifen der hierbei entstehenden 2-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 440) mit 10%iger Kalilauge oder verd. Schwefelsäure (BOGERT, KROFFT, *Am. Soc.* 31, 847). — Ziegelrote Nadelchen (aus heißem Wasser), bronzefarbige Säulen (aus verd. Essigsäure). Schmeckt sehr süß (BOG., K.). F: 234—235° (Zers.) (H. F.), 239,5° (korr.) (BOG., K.), 255° (C., BOL.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, löslich in heißem, schwer löslich in kaltem Wasser (BOG., K.). —  $NaC_7H_4O_4N_2 + 2H_2O$ . Rotbrauner körniger Niederschlag. Etwas löslich in Alkohol (C., BOL.). —  $AgC_7H_4O_4N_2$ . Grünlichbraune Schuppen. Schwer löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Säuren (C., BOL.).

**Methylester**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2.4-Dinitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 412) durch Reduktion mit Schwefelwasserstoff in Gegenwart von etwas Ammoniak in Methylalkohol (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1268). — Hellbraune Prismen (aus verd. Alkohol). F: 157—159,5°.

**Äthylester**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man gibt zu einer warmen Lösung von 5 g Hydrazinhydrat in 5 g absol. Alkohol 10 g 2.4-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 412) in 25 ccm absol. Alkohol und kocht 3 Stdn. (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] 76, 291). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol oder heißem Wasser). F: 130°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Kochen mit sehr verd. Natronlauge 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (s. o.).

**Anilid**  $C_7H_5O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Nitro-4-amino-benzazid (S. 440) beim Kochen mit Anilin (Bd. XII, S. 59) (C., B., *J. pr.* [2] 76, 297). — Weiße Nadeln (aus heißem Wasser). F: 226°. Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

**Hydrazid**  $C_7H_5O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) mit Hydrazinhydrat (C., B., *J. pr.* [2] 76, 292). — Goldgelbe Blättchen oder rötlichgelbe Säulen (aus heißem Wasser). F: 212°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol, Chloroform, Ligroin; leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren. — Reduziert ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung in der Wärme.

**2-Nitro-4-amino-benzoesäure-isopropylidenhydrazid, Aceton-[2-nitro-4-amino-benzoylhydrazon]**  $C_{10}H_{11}O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : C(CH_3)_2$ . B. Aus 2-Nitro-

4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in Wasser beim Schütteln mit Aceton (Bd. I, S. 653) (C., B., *J. pr.* [2] 76, 294). — Goldgelbe Krystalle (aus Wasser). F: 204—206°. Leicht löslich in Alkohol und Äther.

2-Nitro-4-amino-benzoesäure-benzalhydrazid, Benzaldehyd-[2-nitro-4-amino-benzoylhydrazon]  $C_{14}H_{11}O_5N_4 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in heißem Wasser beim Schütteln mit Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) (C., B., *J. pr.* [2] 76, 293). — Gelbe Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 187° bis 189°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Äther.

2-Nitro-4-amino-benzoesäure-salicylalhydrazid, Salicylaldehyd-[2-nitro-4-amino-benzoylhydrazon]  $C_{14}H_{11}O_6N_4 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus je 1 g 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in heißem Wasser (C., B., *J. pr.* [2] 76, 293). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 210°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther.

N,N'-Bis-[2-nitro-4-amino-benzoyl]-hydrazin  $C_{14}H_{11}O_5N_6 = [H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH]_2$ . B. Man gibt zu einer alkoh. Lösung von 4 g 2,4-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 412) 1 g Hydrazinhydrat und kocht 8 Stdn. (C., B., *J. pr.* [2] 76, 292). Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) beim Kochen mit alkoh. Jodlösung (C., B., *J. pr.* [2] 76, 295). — Gelbbraune Krystalle (aus heißem Wasser). F: 238°. Unlöslich in Wasser und Äther; löslich in Alkalien und Säuren. — Gibt beim Erhitzen mit alkoh. Salzsäure im Druckrohr auf 110° Hydrazin und 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 439).

2-Nitro-4-amino-benzasid  $C_7H_5O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot N_2$ . B. Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in Essigsäure mit Natriumnitrit in Wasser (C., B., *J. pr.* [2] 76, 296). — Roter flockiger Niederschlag. Verpufft beim Erhitzen. Unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Wird durch verd. Natronlauge schon in der Kälte verseift. Gibt beim Kochen mit Wasser 2-Nitro-1,4-diamino-benzol (Bd. XIII, S. 120), neben (nicht ganz rein erhaltenen) N,N'-Bis-[2-nitro-4-amino-phenyl]-harnstoff.

2-Nitro-4-acetamino-benzoesäure  $C_9H_7O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. s. im Artikel 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 439). — Hellgelbe Nadelchen (aus Alkohol). F: 219° (korr.) (BOGERT, KROPP, *Am. Soc.* 31, 847). — Geht beim Verseifen mit 10%iger Kalilauge oder verd. Schwefelsäure in 2-Nitro-4-amino-benzoesäure über (B., K.).

Methylester  $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-methylester (S. 439) durch Acetylierung (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1269). — Nadeln (aus Wasser). F: 76°.

Anilid  $C_{12}H_{11}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-anilid (S. 439) beim Kochen mit überschüssigem Eisessig (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] 76, 297). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 238°. Unlöslich in kaltem Wasser, Alkohol und Äther.

N,N'-Diacetyl-N-[2-nitro-4-acetamino-benzoyl]-hydrazin  $C_{15}H_{14}O_6N_4 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Aus 1 g 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) beim Erwärmen mit 4—5 g Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (C., B., *J. pr.* [2] 76, 294). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 255°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig, unlöslich in Äther.

2-Nitro-4-benzamino-benzoesäure-methylester  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-methylester (S. 439) durch Benzoylierung (COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1269). — Nadeln. F: 93—94°.

N-Benzoyl-N'-[2-nitro-4-benzamino-benzoyl]-hydrazin  $C_{21}H_{15}O_5N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$ . B. Aus 1 g 2-Nitro-4-amino-benzoesäure-hydrazid (S. 439) in heißem Wasser mit Natronlauge und 4—5 g Benzoylchlorid beim Schütteln (CURTIUS, BOLLENBACH, *J. pr.* [2] 76, 294). — Krystalle (aus Alkohol). F: 239—241°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol.

3-Nitro-4-amino-benzoesäure  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintragen von 4-Ureido-benzoesäure (S. 434) in von Stickoxyden befreite rauchende Salpetersäure (GRIESS, *B.* 5, 855), D: 1,52 (ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 332) und Kochen der entstandenen 3-Nitro-4-[ω-nitro-ureido]-benzoesäure (S. 444) mit Wasser (G., *B.* 5, 855) oder Kalilauge (Z., H., *A.* 291, 333). Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 181) mit Ammoniak im Druckrohr auf 140—170° (SALKOWSKI, *A.* 178, 53). Aus 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) durch Erhitzen mit wäBr. Ammoniak im Druckrohr auf 130—140° (THEIME, *J. pr.* [2] 43, 456). Bei der Verseifung der 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 444) mit Alkohol und Salzsäure (ULMANN, MAUTNER, *B.* 26, 4032) oder mit wäBr. Salzsäure (RITZERT, KRSTIN, *D. R. P.* 151725; *C.* 1904 I, 1587). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 284° (S.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in



siedendem Alkohol (S.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (G., B. 5, 856; S.) oder mit Aluminium und Natronlauge (U., M.) 3,4-Diamino-benzoesäure (S. 450). Zerfällt beim Kochen mit sehr konz. Kalilauge in Ammoniak und 3-Nitro-4-oxo-benzoesäure (Bd. X, S. 181) (G., B. 5, 856; S.). Gibt durch Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) (G., B. 11, 1734). —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Prismen (S.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3)_2 + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Krystalle. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr schwer in kaltem (G., B. 5, 855).

**Äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 5 g 4-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 406) mit 10 ccm alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf  $150^\circ$  (GROHMANN, B. 23, 3449). Bei 8-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) mit alkoh. Ammoniak auf  $130$ – $140^\circ$  (THIEME, J. pr. [2] 43, 455). Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäure durch Kochen mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (EINHORN, UHLFELDER, A. 371, 168). Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 444) durch Erhitzen mit Alkohol und Schwefelsäure (RITSEBT, EPSTEIN, D. R. P. 151725; C. 1904 I, 1587). Aus 3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure-äthylester (S. 444) durch Erhitzen mit alkoh. Salzsäure (R., Ep., D. R. P. 151725). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $136^\circ$  (TH., R., Ep.; EL., U.),  $145^\circ$  (G.). Unlöslich in Petroläther, löslich in den übrigen organischen Lösungsmitteln (G.). — Gibt mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure 3,4-Diamino-benzoesäure-äthylester (S. 451) (R., Ep.).

**[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-ester**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3\text{Cl} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{Cl}$ . B. Beim Verestern der 3-Nitro-4-amino-benzoesäure mit Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (EINHORN, D. R. P. 194365; C. 1908 I, 1004). — Bräunlichgelbe Nadeln oder Tafeln (aus Alkohol). F:  $145$ – $146^\circ$ .

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Aus dem 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-ester (s. o.) und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) im Druckrohr bei  $110$ – $120^\circ$  (EL., D. R. P. 194365; C. 1908 I, 1004). — Gelbes Öl. — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure bei  $40$ – $45^\circ$  3,4-Diamino-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (S. 451). — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $208^\circ$ .

**Amid**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (s. o.) mit konz. wäbr. Ammoniak (THIEME, J. pr. [2] 43, 456). Bei 3-stdg. Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzamid (Bd. IX, S. 407) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf  $180^\circ$  (GROHMANN, B. 23, 3449). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $226^\circ$  (Zers.) (TH.),  $227^\circ$  (G.). Leicht löslich in Aceton, schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform, Petroläther und Benzol (G.).

**3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure**  $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch 4-stdg. Erhitzen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-äthoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) mit einer 33%igen alkoholischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Methylamin (Bd. IV, S. 32) im Druckrohr auf  $130$ – $140^\circ$  und Verseifen des hierbei entstandenen Äthylesters mit Kalilauge (THIEME, J. pr. [2] 43, 458). Beim Behandeln von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 39) sowie von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (s. u.) mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung (NOELTING, DEMANT, B. 37, 1029, 1032). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure mit Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) bei höchstens  $35^\circ$  (REVERDIN, DE LUC, Bl. [4] 3, 126). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $288^\circ$  (N., D.),  $295^\circ$  (Zers.) (TH.),  $303$ – $305^\circ$  (R., DE L.). —  $\text{AgC}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_3$ . Hellziegelroter Niederschlag (TH.).

**Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Aus dem 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 442) in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens  $35$ – $40^\circ$  (REVERDIN, DE LUC, B. 41, 502; Bl. [4] 3, 133; C. 1908 I, 1053). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Ligroin). F:  $145^\circ$ . Sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in der Kälte in Essigsäure, Alkohol, Benzol, reichlicher in der Wärme.

**Äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Bei 4-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure mit Alkohol in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (NOELTING, DEMANT, B. 37, 1030). Eine weitere Bildung s. im Artikel 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure. — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $101$ – $102^\circ$  (N., D.),  $100^\circ$  (THIEME, J. pr. [2] 43, 459). Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Essigsäure und konz. Salzsäure (TH.).

**3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Verseifung des 3-Nitro-4-dimethylamino-benzonitrils (S. 442) mit Natronlauge in alkoh. Lösung (NOELTING, DEMANT, B. 37, 1031). Aus 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) mit Natriumnitrit und verd. Salzsäure bei höchstens  $5^\circ$  (BAUDISCH, B. 39, 4295) oder mit verd. Salpetersäure bei  $30^\circ$  (REVERDIN, B. 40, 2443; Bl. [4] 1, 618; C. 1907 II, 233) oder mit Salpeterschwefelsäure bei  $0^\circ$  (N., D.), bei  $5$ – $10^\circ$  (R.), neben anderen Produkten. — Goldgelbe Nadeln (aus Toluol und Chloroform). F:  $222$ – $223^\circ$  (B.),  $214$ – $215^\circ$  (N., D.),  $213^\circ$



bis 214° (R.). Sehr leicht löslich in Alkohol (N., D.). Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in Wasser (B.). — Liefert durch Behandlung mit Kaliumpermanganat 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 441) (N., D.). Auch bei der Einw. von Acetylnitrat (Bd. II, S. 171) bei höchstens 35° entsteht 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (R., DE LUC, *Bl.* [4] 3, 126). Gibt mit Salpetersäure in Eisessiglösung bei 40° N-Methyl-2,4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 749) und N,N-Dimethyl-2,4,6-trinitro-anilin (Bd. XII, S. 764), neben anderen stickstoffhaltigen Produkten saurer Natur; gelegentlich entstand eine Säure  $C_8H_5O_4N_3$ , wahrscheinlich 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (R.). 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure liefert mit Salpeterschwefelsäure Methyl-pikryl-nitramin (Bd. XII, S. 770) neben der 3.x.x-Trinitro-4-dimethylamino-benzoesäure (?) (S. 447) (R.). — Hydrochlorid. Farblos. Wird von Wasser leicht dissoziiert (B.).

**Methylester**  $C_{10}H_{11}O_4N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Konstitution vgl. REVERDIN, *B.* 40, 3686; *Bl.* [4] 1, 995. — B. Aus 36 g 4-Dimethylamino-benzoesäure-methylester und 44 ccm Salpetersäure (D: 1,34) bei 8–12°, zuletzt 16–18° (R., DELÉTRA, *B.* 39, 972; *Bl.* [3] 35, 311). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure, Methylalkohol und Schwefelsäure (R., *B.* 40, 2444; *Bl.* [4] 1, 620; *C.* 1907 II, 233). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 71,5° (R., DEL.). Sehr leicht löslich in Essigsäure, Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, ziemlich in Ligroin, schwer in Wasser (R., DEL.). — Gibt in essigsaurer Lösung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 45° oder beim Lösen in Salpetersäure (D: 1,4) den 3,5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure-methylester (S. 446) (R., DE LUC, *B.* 41, 501; *Bl.* [4] 3, 127; *C.* 1908 I, 1053). Gibt mit einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 70–75° oder mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 20° 3,5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure-methylester, neben geringen Mengen der 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 441); liefert in schwefelsaurer Lösung mit Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 35–40° 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure-methylester (S. 441) (R., DE L.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_4N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) in absolut-alkoholischer Lösung in Gegenwart von etwas konz. Schwefelsäure (NOELTING, DEMANT, *B.* 37, 1031). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 80–81°.

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{15}H_{23}O_4N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Beim Erwärmen der 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) oder ihres Methylesters mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) und konz. Schwefelsäure (EINHORN, D. R. P. 194365; *C.* 1908 I, 1004). — Basisches gelbes Öl.

**Amid**  $C_{11}H_{11}O_3N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln von 4-Dimethylamino-benzonitril (S. 428) in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Kaliumnitrat in der Kälte (SACHS, STEINERT, *B.* 37, 1741). — Krystalle (aus Wasser). F: 210°. Leicht löslich in Chloroform, löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther und Ligroin.

**Nitril**  $C_8H_5O_3N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzaldoxim (S. 39) mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid und 0,5 Tln. geschmolzenem Natriumacetat (NOELTING, DEMANT, *B.* 37, 1030). — Gelbe Blättchen. F: 114–115°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Benzol.

**3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure**  $C_8H_9O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Neben anderen Produkten aus 4-Diäthylamino-benzoesäure (S. 429) beim Eintragen in 30%ige Salpetersäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1726; *C.* 1909 II, 606) oder bei Behandlung mit Salzsäure und Natriumnitrit (BAUDISCH, *B.* 39, 4297). — Goldgelbe Nadeln (aus Wasser, Alkohol und Ligroin). F: 239–240° (R., DE L.; B.). — Liefert bei der Nitrierung in Eisessig mit Salpetersäure (D: 1,52) 3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure (S. 446), 3,5-Dinitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 445) und N-Äthyl-2,4-dinitro-anilin (Bd. XII, S. 750) (R., DE L.). — Sulfat. Farblos. In Wasser leicht dissoziierbar (B.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus der 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure (s. o.) mit Alkohol und Schwefelsäure (REVERDIN, DE LUC, *B.* 42, 1726). Bei der Nitrierung des 4-Diäthylamino-benzoesäure-äthylesters (S. 429) (R., DE L., *B.* 42, 1728; *C.* 1909 II, 606). — Citronengelbe Nadeln. F: 92°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Essigsäure; unlöslich in Alkalien. — Gibt bei der Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure 3,5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure-äthylester (S. 447).

**3-Nitro-4-diäthylamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Behandlung der 4-Diäthylamino-benzoesäure (S. 429) mit Natriumnitrit und Salzsäure neben anderen Produkten (BAUDISCH, *B.* 39, 4299). — Rötlichgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 117°. Löslich in verd. Alkalilauge.

**3-Nitro-4-anilino-benzoesäure, 2-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{11}O_4N_2 = C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 20 g 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit 30–40 g Anilin (SCHÖPFER, *B.* 22, 3282). — Granatrote Nadeln (aus Alkohol). F: 254°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Amylalkohol und Aceton, schwerer

in Benzol, unlöslich in Ligroin. —  $\text{NaC}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3$ . Rote Blättchen (aus Alkohol). Krystallisiert (aus Wasser) mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  in orangegelben Nadeln. —  $\text{Ba}(\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_3)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Orangefarbene Nadeln.

**Äthylester**  $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von 3-Nitro-4-anilino-benzoesäure (S. 442) und Erhitzen der Lösung zum Sieden (SCH., B. 22, 3285). Aus 4-Brom-3-nitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 407) und Anilin bei  $130^\circ$  (GROHMANN, B. 23, 3450). — Krystalle. Trigonal (FOCK, B. 22, 3285; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 55). F:  $123^\circ$  (SCH.; GR.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton und Benzol, wenig in Äther, fast unlöslich in Ligroin (SCH.).

**Amid**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. Wurde neben dem Anilid (s. u.) beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 407) mit Anilin erhalten; zur Trennung der Reaktionsprodukte behandelt man das Gemisch mit heißem Alkohol, in dem das Anilid ziemlich schwierig, das Amid dagegen leicht löslich ist (SCHÖPFF, B. 23, 3443). Das Amid entsteht ferner aus 4-Brom-3-nitro-benzamid (Bd. IX, S. 407) und Anilin (SCH., B. 23, 3444). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $187^\circ$ .

**Anilid**  $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ . B. Beim Kochen von 1 Mol.-Gew. 4-Brom-3-nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 407) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (GROHMANN, B. 23, 3448). Durch Einw. von Anilin auf 3-Nitro-4-anilino-benzamid (s. o.) (SCHÖPFF, B. 23, 3444). Eine weitere Bildung s. im Artikel 3-Nitro-4-anilino-benzamid. — Scharlachrote Nadeln (aus Alkohol). F:  $215\text{--}216^\circ$  (SCH.),  $216^\circ$  (G.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton, unlöslich in Petroläther (G.).

**Nitril, 2-Nitro-4-cyan-diphenylamin**  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_3 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CN}$ . B. Bei kurzem Erwärmen von 4-Brom-3-nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 407) und Anilin (SCHÖPFF, B. 23, 3442). — Ziegelrote Nadeln oder Blättchen (aus Alkohol). F:  $126^\circ$ . Schwer löslich in Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Chloroform und Benzol.

**3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure, 2'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4')**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen eines Gemisches aus gleichen Teilen 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406), o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und Glycerin (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3451). Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) und o-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, C. 1904 I, 1569; A. 332, 84). — Hellbraune Nadeln. F:  $212^\circ$  (D., U.),  $210\text{--}211^\circ$  (H.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (H.). — Liefert bei der Reduktion mit Schwefelammonium (H.) oder Natriumsulfid (D. U.) 3-Amino-4-o-toluidino-benzoesäure (S. 452). —  $\text{NaC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelrote Nadeln (H.).

**Äthylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure (S. 452) (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3451). — Hellgelbe Blättchen. F:  $106^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

**3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure, 2'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4')**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtsmengen 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (SCHÖPFF, B. 22, 3288). Durch  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen von 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) mit p-Toluidin bei Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, C. 1904 I, 1569). — Rote Nadeln. F:  $257^\circ$  (SCH.; D., U., C. 1904 I, 1569). — Liefert bei der Reduktion mit Aluminium und Natronlauge 3-Amino-4-p-toluidino-benzoesäure (S. 452) (D., U., C. 1904 I, 1569; A. 332, 88). —  $\text{NaC}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$ . Dunkelrote Nadeln. Krystallisiert aus Wasser in hellroten, krystallwasserhaltigen Nadeln (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3453).

**Äthylester**  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3453). — Dunkelgelbe Blättchen. F:  $115^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**3-Nitro-4-[asymm.-m-xylyldino]-benzoesäure, 2'-Nitro-2,4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(4')**  $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 4-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 402) und asymm.-m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) bei Gegenwart von Natriumacetat (DELÉTRA, ULLMANN, C. 1904 I, 1570; A. 332, 90). — Rotgelbes, krystallinisches Pulver. F:  $213^\circ$ . Schwer löslich in siedendem Wasser, Ligroin und Äther, löslich in Alkohol und Benzol, leicht löslich in Eisessig. — Liefert bei der Reduktion mit Aluminium und Natronlauge 3-Amino-4-[asymm.-m-xylyldino]-benzoesäure (S. 452).

**3-Nitro-4- $\alpha$ -naphthylamino-benzoesäure**  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit  $\alpha$ -Naphthylamin

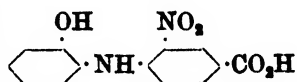
(Bd. XII, S. 1212) und Glycerin (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3457). — Rotbraunes, amorphes Pulver. Leicht löslich in verd. Alkohol und den meisten übrigen Lösungsmitteln. —  $NaC_{17}H_{11}O_4N_3$ . Dunkelroter amorpher Körper.

Äthylester  $C_{19}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4- $\alpha$ -naphthylamino-benzoesäure (H., B. 23, 3458). — Rothbraune Blätter (aus verd. Alkohol). F: 109°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform.

3-Nitro-4- $\beta$ -naphthylamino-benzoesäure  $C_{17}H_{13}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) mit  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) und Glycerin (H., B. 23, 3456). — Ziegelrotes Produkt. Löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig, weniger in Chloroform und Benzol. —  $NaC_{17}H_{11}O_4N_3$ . Rot, amorph.

Äthylester  $C_{19}H_{15}O_4N_3 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die heiße absolut-alkoholische Lösung der 3-Nitro-4- $\beta$ -naphthylamino-benzoesäure (s. o.) (H., B. 23, 3457). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 127,5°. Löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig und Chloroform.

2-Nitro-2'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(4)  $C_{13}H_{10}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 7-stdg. Erhitzen gleicher Teile 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und 4-Brom-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 406) auf 120° (SCHÖPFF, B. 23, 3288). — Braune Nadeln (aus Alkohol durch Wasser). F: 260—261°. Etwas löslich in heißem Wasser, schwer in Chloroform, Ligroin und Benzol, leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton.



3-Nitro-4-formamino-benzoesäure  $C_8H_6O_4N_2 = \text{OHC} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot \text{CO}_2H$ . B. Beim Eintragen kleiner Portionen von 4-Formamino-benzoesäure (S. 432) in die 4-fache Menge rauchender Salpetersäure (D: 1,52) (ZEHR, B. 23, 3634). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 221°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol. — Zerfällt in feuchtem Zustande schon bei 100° in Ameisensäure und 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 440). Wird von Zinn und Eisessig zu Benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3646) reduziert.

3-Nitro-4-acetamino-benzoesäure  $C_9H_8O_4N_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot \text{CO}_2H$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 70 g 4-Acetamino-benzoesäure (S. 432) in 280 g eisgekühlte Salpetersäure (D: 1,54) (KAISER, B. 18, 2943). Aus 3-Nitro-4-acetamino-toluol (Bd. XII, S. 1002) mit Calciumpermanganat in wäbr. Lösung bei 90—95° (ULLMANN, MAUTHNER, B. 36, 4032). Durch Oxydation von 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (S. 39) mit Kaliumpermanganat (COHN, SPRINGER, M. 24, 91). — Gelbe Tafeln. F: 220—221° (K.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in siedendem Alkohol, Eisessig und Aceton (K.). — Mit Essigsäure und Zinn entsteht 2-Methyl-benzimidazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3646) (K.). — Salze: K. —  $\text{Ca}(C_9H_7O_4N_2)_2 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln. Schwer löslich in siedendem Wasser. —  $\text{Ba}(C_9H_7O_4N_2)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser.

Äthylester  $C_{11}H_{10}O_4N_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot \text{CO}_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester mit Acetylchlorid am Rückflußkühler (THEME, J. pr. [2] 43, 457). Aus 4-Acetamino-benzoesäure-äthylester (S. 432) mit Salpetersäure (D: 1,52) (RITSERT, ERSTEIN, D. R. P. 151725; C. 1904 I, 1587). — F: 96—97° (R., E.), 95—96° (TH.). Sublimiert unzersetzt (TH.).

3-Nitro-4-[acetylmethylamino]-benzoesäure  $C_{10}H_{10}O_4N_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot \text{CO}_2H$ . B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 441) mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer Spur konz. Schwefelsäure (NOELTING, DEMANT, B. 37, 1029). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

3-Nitro-4-ureido-benzoesäure  $C_9H_7O_5N_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot \text{CO}_2H$ . B. Beim Kochen von 3-Nitro-4-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure (s. u.) mit verd. Ammoniak (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 333). — Gelbe Nadelchen (aus 50%iger Essigsäure). F: 221° (Zers.). Sehr wenig löslich in Äther, schwer in Wasser und Alkohol, ziemlich in Eisessig. —  $\text{Ba}(C_9H_5O_5N_2)_2 + 3H_2O$ . Gelbe Nadelchen (aus heißem Wasser).

3-Nitro-4-[ $\omega$ -nitro-ureido]-benzoesäure  $C_9H_5O_7N_4 = \text{O}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot \text{CO}_2H$ . Zur Konstitution vgl. ZINCKE, A. 291, 320. — B. Beim Auflösen von 4-Ureido-benzoesäure (S. 434) in von Stickoxyden befreiter rauchender Salpetersäure (GRIESS, B. 5, 855), D: 1,52 (ZINCKE, HELMERT, A. 291, 332). — Gelbliche Nadelchen. Färbt sich bei ca. 190° dunkler gelb, beginnt bei 268° zu schmelzen, ist bei 270° noch nicht völlig geschmolzen (Z., H.). Schwer löslich in Alkohol, sehr schwer in Wasser, Eisessig und Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (Z., H.). — Beim Kochen mit verd. Ammoniak entsteht unter Entwicklung von Stickoxydul 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure (s. o.) (Z., H.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Kohlendioxyd, Stickoxydul und 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 440) (G.).

**3-Nitro-4-ureido-benzoessäure-methylester**  $C_7H_5O_5N_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem Silbersalz der 3-Nitro-4-ureido-benzoessäure (S. 444) und Methyljodid in Methylalkohol (ZINKE, HELMERT, A. 291, 334). — Gelbe Nadeln (aus Methylalkohol). *F*: 189°. Sehr wenig löslich in Äther, ziemlich in Alkohol, leicht in Eisessig.

**3,5-Dinitro-4-amino-benzoessäure, Chrysaniissäure**  $C_7H_5O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Oxydation von 3,5-Dinitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 1009) mit Chromsäuregemisch (FRIEDERICI, B. 11, 1977). Aus 4-Brom-3,5-dinitro-benzoessäure (Bd. IX, S. 416) mit wäßr. Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur (JACKSON, ITTNER, *Am.* 19, 14) oder beim Erwärmen (J., I., B. 28, 3064). Beim Kochen von 3,5-Dinitro-4-methoxybenzoessäure (Bd. X, S. 184) mit wäßr. Ammoniak (SALKOWSKI, A. 163, 57; vgl. CAHOUS, A. ch. [3] 27, 454; BEILSTEIN, KELLNER, A. 128, 168; ENGELHARDT, LATSCHINOW, *JK.* 3, 189; Z. 1871, 262). Beim Erhitzen von 3,5-Dinitro-4-äthoxy-benzoessäure-äthylester (Bd. X, S. 185) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (S., A. 163, 55), 130–140° (THIEME, *J. pr.* [2] 43, 461). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Wasser). *F*: 259° (S., A. 163, 9), 259–260° (F.). Kaum löslich in kaltem Wasser, wenig in siedendem Wasser, ziemlich in siedendem Alkohol (C.). — Gibt beim Kochen mit Salpetersäure Pikrinsäure (C.; S., A. 163, 53). Wird von Zinn und Salzsäure zu 3,4,5-Triamino-benzoessäure (S. 455) reduziert (S., A. 163, 12). Alkoholisches Schwefelammonium reduziert zu 5-Nitro-3,4-diaminobenzoessäure (S. 453) (B., K.). Geht beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure auf 200–210° in 3,4,5-Trichlor-benzoessäure (Bd. IX, S. 346) über (S., A. 163, 28). Zerfällt beim Kochen mit Kalilauge in Ammoniak und 3,5-Dinitro-4-oxo-benzoessäure (Bd. X, S. 183) (S., A. 163, 51). —  $NH_4C_7H_4O_5N_3$  (über Schwefelsäure getrocknet). Hellbraune Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (B., K.). —  $AgC_7H_4O_5N_3$ . Voluminöser, gelber Niederschlag (B., K.).

**Methylester**  $C_8H_6O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der 3,5-Dinitro-4-amino-benzoessäure (s. o.) mit Methyljodid und Alkohol (SALKOWSKI, A. 163, 11). — Goldglänzende Blättchen. *F*: 144°.

**Äthylester**  $C_9H_7O_5N_3 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erhitzen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoholischen Lösung der 3,5-Dinitro-4-amino-benzoessäure (s. o.) (S., A. 163, 10). — Goldglänzende Blätter. *F*: 114°.

**3,5-Dinitro-4-methylamino-benzoessäure**  $C_8H_7O_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoessäure (Bd. IX, S. 416) mit 33%iger Methylaminlösung und 50%igem Alkohol (ULLMANN, A. 366, 95). Aus 3,5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoessäure-methylester (S. 446) beim Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure (REVERDIN, DE LUC, B. 41, 501; *Bl.* [4] 3, 128; C. 1908 I, 1053). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 218° (U.), 223–224° (R., DE L.). Schwer löslich in heißem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Eisessig (U.).

**Methylester**  $C_9H_8O_5N_3 = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3,5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoessäure-methylester (S. 446) beim Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, sowie beim Kochen mit Phenol (REVERDIN, DE LUC, B. 41, 501; *Bl.* [4] 3, 129; C. 1908 I, 1053). — Orangegelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 123–124°. Leicht löslich in Essigsäure und Benzol, schwer in kaltem Alkohol und Ligroin.

**3,5-Dinitro-4-dimethylamino-benzoessäure**  $C_9H_{10}O_5N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoessäure (Bd. IX, S. 416) mit 33%iger Dimethylaminlösung und 50%igem Alkohol (ULLMANN, A. 366, 95). — Orangegelbe Nadeln. *F*: 246°. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, sehr leicht in Eisessig.

**3,5-Dinitro-4-äthylamino-benzoessäure**  $C_9H_9O_5N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des 3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoessäure-äthylesters (S. 446) mit verd. Salzsäure (REVERDIN, DE LUC, B. 42, 1729; C. 1909 II, 606). Neben anderen Produkten aus 3-Nitro-4-äthylamino-benzoessäure (S. 442) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,62) (R., DE L.). — Citrongelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 196°. Löslich in Eisessig, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

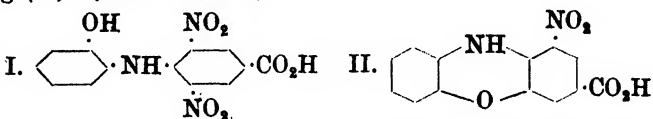
**Äthylester**  $C_{11}H_{12}O_5N_3 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen des 3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoessäure-äthylesters (S. 446) mit verd. Salzsäure (R., DE L., B. 42, 1729; C. 1909 II, 606). — Rhomboeder. *F*: 106°. Unlöslich in kaltem Alkohol, löslich in heißem Alkohol, Benzol, Ligroin, Essigsäure.

**3,5-Dinitro-4-anilino-benzoessäure, 2,6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{12}H_9O_5N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Brom-3,5-dinitro-benzoessäure (Bd. IX, S. 416) und Anilin (JACKSON, ITTNER, *Am.* 19, 18). — Orangegelbe Nadeln oder Prismen (aus Alkohol + Benzol). *F*: 239° (J., I., *Am.* 19, 19). Schwer löslich in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Äther und Essigester (J., I., *Am.* 19, 19). — Zerfällt

beim Kochen mit konz. Natronlauge in Anilin und 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183) (J., I., *Am.* 19, 19). Gibt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige penséeartige Verbindung (J., I., *Am.* 19, 207). —  $NaC_{13}H_5O_6N_3 + 3H_2O$ . Orangerote Nadeln (J., I., *Am.* 19, 19). —  $Ca(C_{13}H_5O_6N_3)_2 + 7H_2O$ . Orangerote Nadeln. Leicht löslich in Wasser (J., I., *Am.* 19, 20).

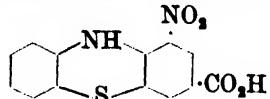
**Äthylester**  $C_{15}H_{13}O_6N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man leitet Chlorwasserstoff in ein Gemisch von 3,5-Dinitro-4-anilino-benzoesäure (S. 445) mit wenig absol. Alkohol und erhitzt kurze Zeit auf dem Wasserbad (J., I., *Am.* 19, 21). — Orangefarbene Tafeln (aus Benzol + Alkohol). F: 154° (J., I., *Am.* 19, 22). Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, sehr leicht in Chloroform (J., I., *Am.* 19, 22). — Gibt mit Natriumäthylat eine ziemlich beständige kirschrote Verbindung (J., I., *Am.* 19, 208).

**2,6-Dinitro-2'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{13}H_5O_7N_3$ , Formel I. B. Aus 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) und 2-Amino-



phenol (Bd. XIII, S. 354) in siedender wäßriger Natriumacetatlösung (ULLMANN, A. 366, 96; Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839). — Rote metallglänzende Nadeln (aus Alkohol). F: 216° (U.). Löslich in siedendem Alkohol und siedendem Eisessig mit orangefarbener Farbe, unlöslich in Wasser und Benzol (U.). — Liefert beim Erwärmen mit Natronlauge 4-Nitro-phenoxazin-carbonsäure-(2) (Formel II) (Syst. No. 4311) (U.; A. G. f. A.).

**2,6-Dinitro-2'-sulfhydryl-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{13}H_5O_6N_2S = HS \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Kondensation von 4-Chlor-3,5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 416) und 2-Amino-thiophenol (Bd. XIII, S. 397) (ULLMANN, A. 366, 97). — Gelbe Nadeln. F: 254°. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Nitro-phen-thiazin-carbonsäure-(2) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 4311).



**3,5-Dinitro-4-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_7O_7N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3,5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S. 445) mit Essigsäureanhydrid (SALKOWSKI, B. 10, 1696). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 270°. Wenig löslich in Alkohol oder Eisessig.

**3,5-Dinitro-4-methylnitrosamino-benzoesäure-methylester**  $C_9H_8O_7N_4 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 442) in essigsaurer Lösung durch Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 45° oder beim Lösen des Esters in Salpetersäure (D: 1,4) (REVERDIN, DE LUC, B. 41, 501; Bl. [4] 3, 128; C. 1908 I, 1053). — Gelbe Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 88°. Löslich in Essigsäure, Benzol und warmem Alkohol, sehr wenig löslich in Ligroin. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion. Die alkoh. Lösung färbt sich mit alkoh. Natronlauge rotviolett. — Beim Kochen mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure entstehen 3,5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure (S. 445) und ihr Methylester. Gibt beim Kochen mit Sodalösung oder bei der Einw. von kalter alkoholischer Natronlauge 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183).

**3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure**  $C_9H_8O_7N_4 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus der 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 442) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) bei 45° (R., DE L., B. 42, 1729; C. 1909 II, 606). — Gelbe Blättchen. Beginnt bei 152° zu schmelzen und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Löslich in Alkohol, Essigsäure und warmem Benzol, unlöslich in Ligroin. Zeigt die LIEBERMANNsche Reaktion. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien rotviolett. — Gibt mit konz. Salpetersäure 3,5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure (S. 447).

**Äthylester**  $C_{11}H_{11}O_7N_4 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben anderen Produkten bei der Nitrierung des 4-Diäthylamino-benzoesäure-äthylesters (S. 429) in Eisessig durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., DE L., B. 42, 1728; C. 1909 II, 606). — Citronengelbe Blättchen. F: 72°. Unlöslich in kaltem Wasser, löslich in den organischen Lösungsmitteln. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion. Die alkoh. Lösung färbt sich mit alkoh. Kalilauge rotviolett. — Gibt mit konz. Salpetersäure den 3,5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure-äthylester (S. 447). Liefert beim Kochen mit Sodalösung 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183). Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure in 3,5-Dinitro-4-äthylamino-benzoesäure (S. 445) und deren Äthylester übergeführt.

**3,5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure**  $C_9H_8O_8N_4 = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3,5-Dinitro-4-methylnitramino-benzoesäure-methylester (S. 447) durch siedende verdünnte Salzsäure oder Sodalösung (R., DE L., B. 41, 502; Bl. [4] 3, 132; C. 1908 I, 1053). — Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol oder Benzol). F: 200°. Schwer löslich in kalter Essigsäure und kaltem Alkohol, sehr wenig in siedendem Benzol, unlöslich in Ligroin.



**Methylester**  $C_9H_8O_5N_4 = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 442) durch ein Gemisch von konz. Schwefelsäure und Salpetersäure (D: 1,52) bei höchstens 70–75° oder durch Salpetersäure (D: 1,52) allein bei höchstens 20° (R., DE L., B. 41, 502; Bl. [4] 3, 130; C. 1909 I, 1053). — Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 126°. — Gibt mit kalter alkoholischer Kalilauge 3,5-Dinitro-4-oxybenzoesäure (Bd. X, S. 183) und mit Phenol 3,5-Dinitro-4-methylamino-benzoesäure-methylester (S. 445).

**3,5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure**  $C_9H_8O_5N_4 = O_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3,5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure-äthylester (s. u.) durch siedende Sodalösung (R., DE L., B. 42, 1729; C. 1909 II, 606). Aus der 3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure (S. 446) durch konz. Salpetersäure (R., DE L.). — Blättchen. F: 181°. Unlöslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin, löslich in Alkohol und Essigsäure. Die alkoh. Lösung färbt sich mit Alkalien violettrot.

**Äthylester**  $C_{11}H_{12}O_5N_4 = O_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4(NO_2)_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3,5-Dinitro-4-äthylnitrosamino-benzoesäure-äthylester (S. 446) durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., DE L., B. 42, 1728; C. 1909 II, 606). Aus 3-Nitro-4-äthylamino-benzoesäure-äthylester (S. 442) in konz. Schwefelsäure durch eine Mischung gleicher Teile konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure (R., DE L.). — Blättchen. F: 96°. Unlöslich in Wasser, löslich in organischen Mitteln. — Gibt beim Kochen mit Sodalösung 3,5-Dinitro-4-äthylnitramino-benzoesäure (s. o.). Gibt mit alkoh. Kalilauge eine rotviolette Färbung.

**3.x.x-Trinitro-4-dimethylamino-benzoesäure (P)**  $C_9H_8O_5N_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot CO_2H(?)$ . B. Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) in konz. Schwefelsäure durch Salpetersäure (D: 1,52) (R., B. 40, 2447; Bl. [4] 1, 623; C. 1907 II, 234). — Gelbe Blättchen. F: 193°. — Liefert einen Methylester, der in gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 122–123° krystallisiert.

#### Derivate eines Schwefelanalogs der 4-Amino-benzoesäure.


**4-Amino-thiobenzamid**  $C_7H_7N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(SH) : NH$ . B. Aus 4-Nitro-benzonitril (Bd. IX, S. 397) und konz. Schwefelammonium (ENGLER, A. 149, 299). Aus 4-Amino-benzonitril (S. 425) und alkoh. Schwefelammonium bei 100° (BOGERT, KOHNSTAMM, Am. Soc. 25, 483). — Krystalle. F: 170° (E.), 172° (B., K.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol (E.).

**4-Dimethylamino-thiobenzoesäure**  $C_9H_{11}ONS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot SH$  bzw.  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot OH$ . B. Durch Einw. von Thiophosgen (Bd. III, S. 134) auf Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) und Zersetzung des zunächst entstehenden Chlorids mit Alkali (KERN, D. R. P. 37730; Frdl. 1, 94).

**4-Dimethylamino-thiobenzamid**  $C_9H_{11}N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(SH) : NH$ . B. Man sättigt eine Lösung von 4-Dimethylamino-benzonitril (S. 428) in alkoh. Ammoniak mit Schwefelwasserstoff und erhitzt dann auf 100° unter Druck (F. SACHS, L. SACHS, B. 39, 525). — Gelbe Nadeln. Sintert bei 170° und schmilzt bei 207° (korr. 209°) unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

#### Diaminoderivate der Benzoessäure.

##### 2,3-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

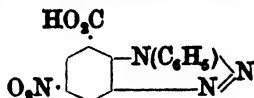
**2,3-Diamino-benzoesäure**  $C_7H_7O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus  $CO_2H$  2-Nitro-3-amino-benzoesäure (S. 414) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, B. 2, 435; 5, 199; SCHILLING, B. 34, 904). — Nadeln. F: 190–191° (Zers.) (SCH.). —  Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und o-Phenyldiamin (GR., J. pr. [2] 3, 143; B. 5, 201). Gibt mit salpetriger Säure Benzotriazol-carbonsäure-(4)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} N$  (Syst. No. 3902) (GR., B. 2, 436; B. 5, 200). Reagiert mit Arabinose (Bd. I, S. 859) unter Bildung von 2-[Tetraoxy-butyl]-benzimidazol-carbonsäure-(4)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot [CH(OH)]_3 \cdot CH_2 \cdot OH$  (Syst. No. 3693) (GR., HARROW, B. 20, 3114; vgl. SCH.). Analoge Verbindungen entstehen mit Galaktose (GR., H., B. 20, 3117), Glykose und Maltose (GR., H., B. 20, 2210, 2212; vgl. SCH.). Mit Milchzucker (Syst. No. 4752) entsteht eine Verbindung vom Schmelzpunkt 206°, die von Kaliumpermanganat zu Benzimidazoldicarbonsäure-(2,4) (Syst. No. 3670) oxydiert wird (SCH.). Liefert mit Ameisensäure Benzimidazol-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3646) (SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (SCH.). —



$2C_7H_5O_2N_3 + H_2SO_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Sechsseitige Tafeln oder Säulen. Schwer löslich in Wasser (Gr., B. 5, 199).

**3-Amino-2-methylamino-benzoesäure**  $C_7H_{10}O_2N_2 = (CH_3 \cdot NH)(H_2N)C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-2-methylamino-benzoesäure (S. 373) mit Zinn und Salzsäure neben N-Methyl-anthranilsäure (S. 323) (KELLER, Ar. 246, 35). —  $C_7H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Nadelchen. Schmilzt bei  $205^\circ$  unter Aufschäumen.

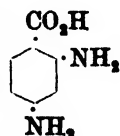
**5-Nitro-3-amino-2-anilino-benzoesäure, 4-Nitro-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{11}O_4N_3 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einleiten der berechneten Menge Schwefelwasserstoff in die Lösung von 4,6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 380) in verd. Ammoniak (ULLMANN, A. 366, 83). — Rotbraune Nadeln (aus Wasser). F:  $221^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Benzol und Äther, leicht in heißem Alkohol, Eisessig. — Liefert mit Natriumnitrit in essigsaurer Lösung die Nitro-phenyl-benzotriazol-carbonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3902).



**4-Nitro-4'-oxy-6-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{11}O_4N_3 = (HO \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . Eine Verbindung, der vielleicht diese Konstitution zukommt, s. S. 450.

#### 2,4-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

**2,4-Diamino-benzoesäure**  $C_7H_7O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erwärmen von 2,4-Bis-acetamino-benzoesäure (s. u.) mit Alkohol und konz. Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1803). Durch sehr vorsichtige Reduktion von 4-Nitro-2-amino-benzoesäure (S. 374) mit Zinn und verd. Salzsäure (SEIDEL, BRITNER, M. 23, 434). — Krystallmasse. Schmilzt gegen  $140^\circ$ ; zersetzt sich leicht, auch beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur (UL., Uz.). Leicht löslich in warmem Wasser, sehr leicht in Alkohol (UL., Uz.). —  $C_7H_7O_2N_2 + 2HCl$ . Zersetzt sich oberhalb  $200^\circ$  (UL., Uz.).

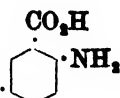


**2-Amino-4-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_9O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-4-acetamino-benzoesäure (S. 440) (Höchstes Farbw., D. R. P. 212434; C. 1909 II, 767). — Nadeln. F:  $193-194^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser.

**2,4-Bis-acetamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{11}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2,4-Bis-acetamino-toluol (Bd. XIII, S. 133) in wäbr. Lösung mit Calciumpermanganat bei  $95^\circ$  (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1802). — Nadeln. F:  $261^\circ$ . Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Benzol.

#### 2,5-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

**2,5-Diamino-benzoesäure**  $C_7H_7O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Zinn und Salzsäure auf 2,5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 412) (GRIESS, B. 7, 1224), 6-Nitro-3-amino-benzoesäure (S. 417) (Gr., B. 5, 199; J. pr. [2] 5, 237), 5-Nitro-2-amino-benzoesäure (S. 375) (Gr., B. 11, 1731) sowie auf 3,6-Dinitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 831) (MEERZ, WEITH, B. 15, 2729). — Prismen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in Alkohol, Äther und kochendem Wasser (Gr., B. 5, 199; J. pr. [2] 5, 237). Schwärzt sich bei  $200^\circ$  (M., W.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und p-Phenylendiamin (Gr., B. 5, 201; J. pr. [2] 5, 241). Behandelt man 2,5-Diamino-benzoesäure mit einer zur Lösung unzureichenden Menge warmer verdünnter Salzsäure und versetzt die nach dem Erkalten von ungelöster Diaminobenzoesäure abfiltrierte Flüssigkeit auf einmal mit soviel einer konz. Natriumnitritlösung, daß ein schwacher Geruch nach salpetriger Säure auftritt, so entsteht Anhydro-[6-diazo-3-amino-benzoesäure]  $C_7H_5O_2N_3$  (Syst. No. 2203); ist kein Überschuß an salpetriger Säure vorhanden, so wird ein rotbraunes amorphes Produkt ausgeschieden (Gr., B. 5, 200; J. pr. [2] 5, 238; B. 17, 604). —  $C_7H_5O_2N_3 + 2HCl$ . Säulen (KOLBE, J. pr. [2] 30, 480). —  $C_7H_5O_2N_3 + H_2SO_4$ . Prismen (aus Wasser) (K.), sehr schwer lösliche Nadeln (Gr., J. pr. [2] 5, 237).



**Äthylester**  $C_9H_{11}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Reduktion von 2,5-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 412) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (HAUSSERMAN, TRICHMANN, J. pr. [2] 53, 428). — Scheidet sich aus den Lösungen als Öl ab, das nach mehrtägigem Stehen erstarrt. Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $50,5-51^\circ$ . Sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, ziemlich leicht in heißem Wasser, sehr wenig in Benzin. —  $C_9H_{11}O_2N_2 + 2HCl$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. —  $2C_9H_{11}O_2N_2 + H_2SO_4$ . Schüppchen. Schwer löslich in heißem Wasser.

**5-Amino-2-methylamino-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_2N_2 = (CH_3 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-methylamino-benzoesäure (S. 377) mit Zinn und Salzsäure (KELLER, *Ar.* 246, 34). — Hydrochlorid. Nadeln oder Tafeln. *F.*: 214°. Ist in trockenem Zustande luftbeständig.

**5-Amino-2-dimethylamino-benzoesäure**  $C_9H_{12}O_2N_2 = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-dimethylamino-benzoesäure (S. 377) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., *D. R. P.* 124907; *C.* 1901 II, 1103). — Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 178°.

**2-Amino-5-diäthylamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{16}O_2N_2 = [(C_2H_5)_2N](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Man nitriert 3-Diäthylamino-benzoesäure (S. 393) und behandelt das Produkt mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 10, 527). Entsteht neben Anilin aus 4-Diäthylamino-azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2186) bei der Einw. von Zinn und Salzsäure oder von Schwefelammonium (Gr.). — Nadeln oder Prismen (aus Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol.

**5-Amino-2-anilino-benzoesäure, 4-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{12}O_2N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 10 g 5-Nitro-2-anilino-benzoesäure (S. 377) in 55–60 ccm 95%igem Alkohol mit 66 ccm roher Salzsäure und 12 g Zinn (GRAEBE, LAGODZINSKI, *A.* 276, 41). — *F.*: 233–234° (Zers.). —  $C_{13}H_{12}O_2N_2 + HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**5-Amino-2-o-toluidino-benzoesäure, 4'-Amino-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-o-toluidino-benzoesäure (S. 377) mit Zinn und Salzsäure (LOCHER, *A.* 279, 276). — Zersetzt sich oberhalb 200°. Schwer löslich in Alkohol. —  $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$ . Blättchen.

**5-Amino-2-p-toluidino-benzoesäure, 4-Amino-4'-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-2-p-toluidino-benzoesäure (S. 377) mit Zinn und Salzsäure (KAHN, *A.* 279, 271). — Säulen (aus Alkohol). *F.*: 220° (korr.). —  $C_{14}H_{14}O_2N_2 + HCl$ .

**5-Amino-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure, 4'-Amino-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')**  $C_{15}H_{16}O_2N_2 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH](H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 378) durch Reduktion mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (KAUFMANN, *A.* 279, 282). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 240° unter Zersetzung. Schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol. —  $C_{15}H_{16}O_2N_2 + HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol.

**4'-Oxy-4-amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{12}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und reduziert die entstehende Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (Höchster Farbw., *D. R. P.* 112399; *C.* 1900 II, 699). — Liefert mit Schwefel und Schwefelalkali einen blauen Baumwollfarbstoff.

**5-Amino-2-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Nitro-2-acetamino-benzoesäure (S. 378) durch Reduktion in essigsaurer Lösung mit Zink (PERTSCH, *D. R. P.* 133679; *C.* 1902 II, 554). — Nadeln (aus Alkohol). Schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol und Eisessig. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *P.*

**2-Amino-5-acetamino-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-3-acetamino-benzoesäure (S. 417) in wäßr. Suspension mit Eisenspänen unter Zusatz von Essigsäure (BAYER & Co., *D. R. P.* 104495; *C.* 1899 II, 951). — Nadeln (aus heißem Wasser). *F.*: 240° (Zers.). Schwer löslich in Benzol, Äther und Aceton, ziemlich leicht in heißem Alkohol.

**2-[asymm.-m-Xylidino]-5-benzamino-benzoesäure, 4'-Benzamino-2.4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')**  $C_{21}H_{20}O_3N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)[(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH]C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Amino-2-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (s. o.) mit Benzoylchlorid und Natronlauge (KAUFMANN, *A.* 279, 283). — *F.*: 264–265°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol.

**2-Amino-5-ureido-benzoesäure**  $C_8H_8O_3N_3 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 6-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 417) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 195). — Blättchen. Schwer löslich in kochendem Wasser und noch weniger in kochendem Alkohol, fast unlöslich in Äther. —  $AgC_8H_8O_3N_3$ . Unlöslicher Niederschlag. —  $C_8H_8O_3N_3 + HCl$ . Blättchen, sehr schwer löslich, selbst in sehr verd. Salzsäure.

**2-Methylamino-5-[a-cyan-benzalamino]-benzoesäure, 4-Methylamino-3-carboxy-anil des Benzoylcyanids, [4-Methylamino-3-carboxy-phenyl]-[μ-cyan-aso-methin]-phenyl**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = [C_6H_5 \cdot C(CN):N](CH_3 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Benzyl-

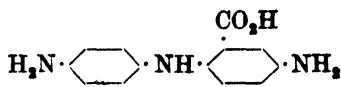
cyanid (Bd. IX, S. 441) und 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (Houben, Brassert, Etinger, *B.* 42, 2753). — Gelbrote Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 223—224°. Sehr wenig löslich in Äther. — Natriumsalz. Rote Nadeln (aus Alkohol). Löslich in warmem Wasser.

**2-Methylamino-5-[4-nitro- $\alpha$ -cyan-benzalmino]-benzoesäure, [4-Methylamino-3-carboxy-phenyl]-[ $\mu$ -cyan-azomethin]-[4'-nitro-phenyl]**  $C_{16}H_{12}O_4N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):N](CH_3 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) und 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] in siedendem absolutem Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (H., B., E., *B.* 42, 2754). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig) mit rotem und violettblauem Schimmer. F: 260°. Sehr wenig löslich in Äther. — Natriumsalz. Dunkelrot.

**Methylester**  $C_{17}H_{14}O_4N_4 = [O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):N](CH_3 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 4-Nitro-benzylcyanid und 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure-methylester [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2)-methylester, Bd. X, S. 803] in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (H., B., E., *B.* 42, 2755). — Rotbraune Nadeln mit blauem Schimmer (aus Eisessig, Ligroin, Benzol oder Alkohol). F: 200—201°. Leicht löslich in warmem Benzol und Alkohol, schwer in Äther, Petroläther, Ligroin. Bildet mit konz. Schwefelsäure ein farblo- ses Salz, das durch Wasser gespalten wird.

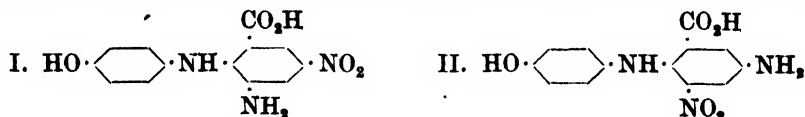
**2-Methylamino-5-[(carbäthoxy-cyan-methylen)-amino]-benzoesäure, 4-Methyl- amino-3-carboxy-anil des Mesoxalsäure-äthylester-nitrils, [4-Methylamino-3-carboxy-phenyl]-[ $\mu$ -cyan-azomethin]-carbonsäureäthylester**  $C_{13}H_{13}O_4N_3 = [C_6H_3 \cdot O_2C \cdot C(CN):N](CH_3 \cdot NH)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Kondensation von Cyanessigester (Bd. II, S. 585) mit 5-Nitroso-2-methylamino-benzoesäure [Chinon-methylimid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(2), Bd. X, S. 802] in absol. Alkohol bei Gegenwart von Natriumäthylat (H., B., E., *B.* 42, 2755). — Rote Krystalle (aus Benzol). F: 203—204°.

**4,4'-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{13}O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) mit 6-Chlor-3-nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 403) und reduziert das Kondensationsprodukt (Kalle & Co., D. R. P. 112914; *C.* 1900 II, 552). — Verwendung für Azofarbstoffe: K. & Co.



Derivat einer Diamino-benzoesäure, von dem es unbestimmt ist, ob es von der 2,3- oder 2,5-Diamino-benzoesäure abzuleiten ist.

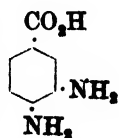
**4 oder 6-Nitro-6 oder 4-amino-4'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_4N_3$ , Formel I oder II. *B.* Aus 4,6-Dinitro-4'-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 382) durch partielle Reduktion (Kalle & Co., D. R. P. 148341; *C.* 1904 I, 415). — Gelbe Nadelchen.



Schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Der zugehörige Thioharnstoff findet Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen. — Natriumsalz. Blättchen. In heißem Wasser mit rotgelber Farbe löslich.

### 3,4-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

**3,4-Diamino-benzoesäure**  $C_7H_7O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Reduzieren von 4-Nitro-3-amino-benzoesäure (S. 415) mit Zinn und Salzsäure (Griess, *B.* 2, 435; 5, 190). Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 440) mit Zinn und Salzsäure (Salkowski, *A.* 178, 57; Gr., *B.* 5, 856; vgl. Ritsert, Epstein, D. R. P. 151725; *C.* 1904 I, 1587) oder mit fein verteiltem Aluminium in sehr verd. Natronlauge (Ullmann, Mauthner, *B.* 36, 4032). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210° (Gr., *B.* 5, 856), 211° (S.). Wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich reichlich in heißem (S.). — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und o-Phenylendiamin (Gr., *B.* 5, 201). Das salzsaure Salz liefert durch Oxydation mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung 7-Amino-6-oxo-phenazin-carbonsäure-(2) (Syst. No. 3777) (U., M., *B.* 36, 4032). Gibt mit salpetriger Säure Benzotriazol-carbonsäure-(5)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3902) (Gr., *B.* 5, 201; Zincke, *A.* 291, 336). 3,4-Diamino-benzoesäure liefert mit Diacetyl (Bd. I, S. 769) in siedender wäßriger Lösung



**2.3-Dimethyl-chinoxalin-carbonsäure-(6)** (Syst. No. 3647) (ZEHR, *B.* 23, 3629). Gibt mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in wäbr. Lösung 3-Oxo-2-methyl-chinoxalindihydrid-carbonsäure-(7) (Syst. No. 3696) (ZE.). **3.4-Diamino-benzoesäure** in Eisessig liefert mit einer konz. Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Benzol Benzimidazol-carbonsäure-(5)  $\text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\langle\begin{smallmatrix}\text{NH} \\ \text{NH}\end{smallmatrix}\rangle\text{CO}$  (Syst. No. 3696) (ZE.). —  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + \text{HCl} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (S.). —  $2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Blättchen (aus Wasser). Sehr schwer löslich in heißem Wasser (GR., *B.* 5, 199).

**Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus 3.4-Diamino-benzoesäure durch Erhitzen mit methylalkoh. Salzsäure (RITZERT, EPSTEIN, *D. R. P.* 151725; *C.* 1904 I, 1587). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 108—109°. Leicht löslich in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-äthylester (S. 441) durch Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (R., E., *D. R. P.* 151725; *C.* 1904 I, 1587). — Nadelchen (aus Wasser). *F.*: 112—113°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich leicht in heißem Wasser, Äther und Benzol.

**[ $\beta$ -Chlor-äthyl]-ester**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl} = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\text{Cl}$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Suspension von 3.4-Diamino-benzoesäure in Äthylenchlorhydrin (Bd. I, S. 337) (EINHORN, *D. R. P.* 194365; *C.* 1908 I, 1004). — Nadeln (aus Benzol-Gasolin). *F.*: 80°. — Geht beim Erhitzen mit Diäthylamin unter Druck in 3.4-Diamino-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (s. u.) über.

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Durch Erhitzen der 3.4-Diamino-benzoesäure oder ihres Methylesters mit  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol und Schwefelsäure auf dem Wasserbade (E., *D. R. P.* 194365; *C.* 1908 I, 1004). Aus 3.4-Diamino-benzoesäure-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-ester und Diäthylamin beim Erhitzen auf 110—120° unter Druck (E.). Durch Reduktion des 3-Nitro-4-amino-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-esters (S. 441) mit Zinn und Salzsäure (E.). — Öl. — Monohydrochlorid. Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 163°. Leicht löslich in Wasser.

**3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure**  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 441) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAUDISCH, *B.* 39, 4294; Dissertation [Zürich 1905], S. 72). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester mit Zinn und Salzsäure (REVERDIN, DELÉTRA, *B.* 39, 972; *Bl.* [3] 35, 311; *R.*, *B.* 40, 3686; *Bl.* [4] 1, 995). — Blättchen. *F.*: 152° (*B.*, Diss., S. 76). Das salzsaure Salz gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat neben 4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure (S. 452) 4-Dimethylamino-3-diacetylamino-benzoesäure (S. 453) (R.). 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure gibt mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure-[2.4-dinitro-phenyl]-ester (R.). — Hydrochlorid. Blättchen. *F.*: 237° (*B.*, Diss., S. 74). — Pikrat. Grünlichgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 199—200° (Zers.) (R.).

**Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . *B.* Aus der 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure durch Erwärmen mit Methylalkohol und Schwefelsäure (REVERDIN, *B.* 40, 3689; *Bl.* [4] 1, 999). Aus 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester in 50%igem Alkohol durch Kochen mit hydroschwefligsaurem Natrium  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  bis zur Entfärbung (R.). — Krystalle (aus Ligroin). *F.*: 56°. Leicht löslich in siedendem Wasser und in den meisten organischen Mitteln außer in kaltem Ligroin. Leicht löslich in kalten Mineralsäuren. Wird beim Kochen mit verd. Salzsäure verseift. — Gibt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid 4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure-methylester. — Pikrat. Gelbe Prismen (aus Alkohol). *F.*: 187°. Schwer löslich in warmem Alkohol, leichter in Aceton.

**[2.4-Dinitro-phenyl]-ester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure in alkoh. Lösung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) bei Gegenwart von Natriumacetat (REVERDIN, *B.* 40, 3687; *Bl.* [4] 1, 997). — Gelbbraune Prismen (aus Eisessig). *F.*: ca. 265°. Schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln; unlöslich in kalter Sodaaflösung und kalter verdünnter Natronlauge, löslich in Säuren. Ist diazotierbar.

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_3 = [(\text{CH}_3)_2\text{N}](\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-4-dimethylamino-benzoesäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (S. 442) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, *D. R. P.* 194365; *C.* 1908 I, 1004). — Basisches Öl. — Monohydrochlorid. Nadelchen (aus einem Gemisch von Essigester und Alkohol). *F.*: 164°. Leicht löslich in Wasser.

**3-Amino-4-anilino-benzoesäure, 2-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(4)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = (\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4-anilino-

benzoesäure (S. 442) mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf  $120^\circ$  (SCHÖFF, B. 22, 3286). — Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $153^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Benzol, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Ligroin. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 2-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 16). Salpetrige Säure erzeugt 1-Phenyl-benztriazol-carbonsäure-(5)  $HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(C_6H_5) \end{smallmatrix} N$  (Syst. No. 3902). —  $C_{13}H_{13}O_2N_3 + HCl$ . Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt.

Äthylester  $C_{15}H_{15}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-4-anilino-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Schwefelammonium (SCH., B. 22, 3288). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $76-77^\circ$ .

3-Amino-4-o-toluidino-benzoesäure, 2'-Amino-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4')  $C_{14}H_{14}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure (S. 443) durch Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf  $120^\circ$  (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3452) oder durch Eintragen in heiße wäßrige Schwefelnatriumlösung (ULLMANN, DELÉTRA, A. 332, 85; C. 1904 I, 1569). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $167^\circ$  (H.),  $169^\circ$  (U., D.). — Salpetrige Säure erzeugt 1-o-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (U., D.).

Äthylester  $C_{16}H_{16}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-4-o-toluidino-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf  $120^\circ$  (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3452). — Nadeln. F:  $115^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, wenig in Benzol.

3-Amino-4-p-toluidino-benzoesäure, 2'-Amino-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4')  $C_{14}H_{14}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure (S. 443) beim Erhitzen mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf  $120^\circ$  (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3453) oder beim Eintragen von Aluminiumpulver in die siedende Lösung in verd. Natronlauge (ULLMANN, DELÉTRA, A. 332, 88; C. 1904 I, 1569). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $183^\circ$  (U., D.),  $185,5^\circ$  (H.). Löslich in Alkohol, Eisessig, schwer löslich in kaltem Äther, Benzol und Ligroin, fast unlöslich in Wasser; die äther. Lösung fluoresciert violett (U., D.). — Liefert mit salpetriger Säure 1-p-Tolyl-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902) (U., D.).

Äthylester  $C_{16}H_{16}O_2N_3 = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-4-p-toluidino-benzoesäure-äthylester mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3454). — Nadeln. F:  $145^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, sehr schwer in Benzol.

3-Amino-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure, 2'-Amino-2,4-dimethyl-diphenylamin-carbonsäure-(4')  $C_{16}H_{16}O_2N_3 = [(CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH](H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-4-[asymm.-m-xylidino]-benzoesäure (S. 443) mit Natronlauge und Aluminium (ULLMANN, DELÉTRA, A. 332, 90; C. 1904 I, 1570). — Krystalle. F:  $179^\circ$ . Sehr wenig löslich in siedendem Wasser und Ligroin, schwer in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Gibt mit salpetriger Säure 1-[asymm.-m-Xylyl]-benztriazol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3902).

3-Amino-4- $\alpha$ -naphthylamino-benzoesäure  $C_{17}H_{14}O_2N_3 = (C_{10}H_7 \cdot NH)(H_2N)C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 3-Nitro-4- $\alpha$ -naphthylamino-benzoesäure (S. 443) mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf  $120^\circ$  (HEIDENSLEBEN, B. 23, 3458). — Nadeln (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $90^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol.

4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)[(CH_3)_2N]C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Neben 4-Dimethylamino-3-diacetylaminobenzoesäure (S. 453) aus salzsaurer 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure (S. 451) beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REVERDIN, B. 40, 3687; Bl. [4] 1, 996). Durch Schütteln von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure mit Acetanhydrid und Wasser unter Eiskühlung (R.). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $246-247^\circ$ . Löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in siedendem Wasser.

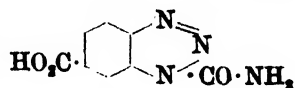
Methylester  $C_{12}H_{16}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)[(CH_3)_2N]C_6H_5 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Erhitzen von 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure-methylester (S. 451) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (R., B. 40, 3690; Bl. [4] 1, 1000). — Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, kaum löslich in heißem Ligroin.

3,4-Bis-acetamino-benzoesäure  $C_{11}H_{12}O_2N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_5 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3,4-Diamino-benzoesäure (S. 450) mit einem Überschuß von Acetanhydrid (ZEMBA, B. 23, 3632). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt unter stürmischer Zersetzung bei  $218^\circ$ . Leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser.

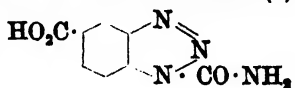
**4-Dimethylamino-3-diacetyl-amino-benzoesäure**  $C_{13}H_{16}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot CO \cdot NH] \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Neben 4-Dimethylamino-3-acetamino-benzoesäure (S. 452) aus dem Hydrochlorid der 3-Amino-4-dimethylamino-benzoesäure beim Erhitzen mit Acetanhydrid und Natriumacetat (REYERDIN, *B.* 40, 3687; *Bl.* [4] 1, 996). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 194°. Löslich in warmem Alkohol, sehr wenig in siedendem Wasser.

**4-Amino-3-ureido-benzoesäure**  $C_8H_8O_3N_2 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Nitro-3-ureido-benzoesäure (S. 415) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, *B.* 5, 195; ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 326). — Nadelchen (aus Wasser) oder Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 270° (Z., H.). Sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Eisessig (Z., H.). Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren (G. *B.* 5, 195). — Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure oder Barytwasser in Ammoniak und Benzimidazolon-carbonsäure-(5)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot CO$  (Syst. No.

3696) (G., *B.* 5, 196; vgl. Z., H.). Liefert mit salpetriger Säure 1-Aminoformyl-benzotriazol-carbonsäure-(6) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3902) (G., *B.* 15, 1882; vgl. Z., H.).



**3-Amino-4-ureido-benzoesäure**  $C_8H_8O_3N_2 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-ureido-benzoesäure (S. 444) mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, HELMERT, *A.* 291, 334). — Nadelchen (aus heißem Wasser). Schmilzt noch nicht bei 270°. Ziemlich löslich in Methylalkohol, weniger in Alkohol, Aceton und Eisessig, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entsteht Benzimidazolon-carbonsäure-(5)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3696). Bei der Einw. von salpetriger Säure entsteht 1-Aminoformyl-benzotriazol-carbonsäure-(5) (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3902).

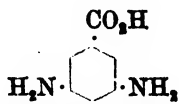


**3.4-Bis-[carbomethoxy-amino]-benzoesäure**  $C_{12}H_{12}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 3.4-Diamino-benzoesäure (S. 450) in warmem Eisessig mit Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) (ZEHRA, *B.* 23, 3630). — Nadeln. Sintert von 300° ab und schmilzt bei 340–350° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol.

**5-Nitro-3.4-diamino-benzoesäure**  $C_7H_6O_4N_3 = (H_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot (NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S. 445) und alkoh. Schwefelammonium (KELLNER, BEILSTEIN, *A.* 126, 173). — Rote, mikroskopische Krystalle. Leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (K., B.). — Gibt mit nitrosen Gasen in Alkohol 7-Nitro-benzotriazol-carbonsäure-(5)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} \cdot CO$  (Syst. No. 3902) (K., B.; vgl. LINDEMANN, KRAUSE, *J. pr.* [2] 115 [1927], 256, 262). —  $NH_2C_7H_4O_4N_3 + H_2O$ . Granatrote Prismen (K., B.). Monoklin (LANG, *A.* 126, 175).

### 3.5-Diamino-benzoesäure und ihre Derivate.

**3.5-Diamino-benzoesäure**  $C_7H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.5-Dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 413) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heiße ammoniakalische Lösung (Vorr., *A.* 99, 106) oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GERDEMANN, *Z.* 1865, 51; GRIESS, *A.* 154, 327). Aus 3.5-Dinitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 831) beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure (MERZ, WEITH, *B.* 15, 2728). — *Darst.* 3.5-Dinitro-benzoesäure wird in überschüssigem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt und dann eingedampft, bis der Geruch nach Schwefelammonium verschwunden ist; man filtriert und übersättigt das Filtrat mit Essigsäure (GRIESS, *A.* 154, 326). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei ca. 110° (Gr.). Schmilzt bei langsamem Erwärmen bei 226°, bei raschem Erhitzen bei 236° (HÜBNER, *A.* 222, 85), 240° (Gr.). Ist nicht unzersetzt flüchtig (Gr.). 1000 Tle. Wasser von 8° lösen 11 Tle. Säure; ziemlich leicht löslich in kochendem Wasser, leichter in Alkohol oder Äther (Gr.). Die wäßr. Lösung zersetzt sich beim Stehen (Gr.). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $4,8 \times 10^{-6}$  (BETHMANN, *Ph. Ch.* 5, 388). — Beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Baryt entstehen  $CO_2$  und m-Phenylendiamin (WURSTER, AMBÜHL, *B.* 7, 213). Eine sehr verdünnte, wäßrige Lösung von 3.5-Diamino-benzoesäure färbt sich auf Zusatz von salpetriger Säure gelb (Gr.); diese Reaktion kann zum Nachweis und zur kolorimetrischen Bestimmung von salpetriger Säure dienen (Gr.). —  $AgC_7H_4O_4N_2 + H_2O$ . Niederschlag, aus mikroskopischen Nadeln bestehend (Gr.). —  $Ba(C_7H_4O_4N_2)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Säulen oder Spieße. Sehr leicht löslich in kaltem





Wasser, sehr schwer in kochendem Alkohol (Gr.). —  $C_7H_5O_2N_3 + 2HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser oder Alkohol (V.). —  $C_7H_5O_2N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln oder Prismen (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 95 Tln. Wasser von  $11^\circ$ , noch schwerer löslich in Alkohol (Gr.). —  $2C_7H_5O_2N_3 + 4HCl + PtCl_4$  (V.).

**Äthylester**  $C_{13}H_{15}O_4N_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei allmählichem Hinzufügen der Lösung von 9 Tln. 3.5-Dinitro-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 414) in 90 Tln. heißem Alkohol zu 15 Tln. Zinnfeile, übergossen mit 30 Tln. Salzsäure (D: 1,19) (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] 51, 526). — Säulen (aus Äther). F:  $84^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol und anderen organischen Mitteln, ziemlich leicht in heißem Wasser. Zerfällt beim Erhitzen mit Kalk unter Bildung von Kohlendioxyd, Äthylen und m-Phenylendiamin. —  $C_{13}H_{15}O_4N_3 + 2HCl$ . Krystalle. —  $C_{13}H_{15}O_4N_3 + H_2SO_4 + 2H_2O$ . Schuppen. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Wasser.

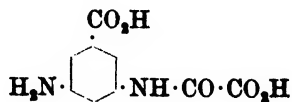
**Amid**  $C_7H_5ON_3 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen einer kochenden, wäßrigen Lösung von 3.5-Dinitro-benzamid (Bd. IX, S. 414) mit Schwefelammonium (MURETOW, *Z.* 1870, 642). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem. —  $C_7H_5ON_3 + 2HCl$ . Nadeln. — Pikrat. Gelber, krystallinischer Niederschlag. Löst sich in 735 Tln. kaltem Wasser.

**3.5-Bis-dimethylamino-benzoesäure-bis-hydroxymethylat**  $C_{13}H_{24}O_4N_4 = [(CH_3)_2N(OH)]_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Das Jodid  $C_{13}H_{22}O_4N_4I_2$  wird erhalten, wenn man 1 Mol.-Gew. 3.5-Diamino-benzoesäure, übergossen mit der 10-fachen Menge Methylalkohol, 2 Mol.-Gew. Ätzkali in konzentrierter wäßriger Lösung und 6 Mol.-Gew. Methyljodid mischt, durch weiteren allmählichen Zusatz von Kalilauge die Reaktion stets alkalisch hält, nach 24-stdg. Stehen filtriert, den Methylalkohol abdestilliert und den Rückstand mit Jodwasserstoffsäure versetzt; das auskrystallisierte Jodid reinigt man durch Auskochen mit Alkohol (GRIESS, *B.* 7, 39). Die freie Base wird aus dem Jodid mit Silberoxyd erhalten (Gr.). — Hygroskopische Blättchen. Reagiert stark alkalisch, fällt Metalloxyde, zieht begierig Kohlensäure an und macht die Haut schlüpfrig. — Chlorid  $C_{13}H_{22}O_4N_4Cl_2 + 4H_2O$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol. — Jodid  $C_{13}H_{22}O_4N_4I_2 + H_2O$ . Sechseckige Tafeln oder Blättchen. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol und in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — Carbonat  $C_{13}H_{22}O_4N_4(CO_2) + 3H_2O$ . Alkalisch reagierende Blättchen, leicht löslich in kaltem Wasser. — Chloroplatinat  $C_{13}H_{22}O_4N_4Cl_2 + PtCl_4 + H_2O$ . Hellgelbe Blättchen.

**3.5-Bis-acetamino-benzoesäure-äthylester**  $C_{13}H_{16}O_4N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Erhitzen gleicher Teile 3.5-Diamino-benzoesäure-äthylester (s. o.) und Eisessig auf  $120^\circ$  (HAEUSSERMANN, TEICHMANN, *J. pr.* [2] 51, 526). — Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $184^\circ$ .

**3.5-Bis-acetamino-benzamid**  $C_{11}H_{12}O_3N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 3.5-Diamino-benzamid und Essigsäureanhydrid (MURETOW, *Z.* 1870, 642). — Nadeln mit  $2H_2O$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$ , schmilzt weit über  $265^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

**[5-Amino-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäure**  $C_8H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei längerem Kochen einer stark salzsauren Lösung von 1 Tl. 3.5-Diamino-benzoesäure mit 2 Tln. Oxalsäure (GRIESS, *B.* 21, 1562). — Körner. Fast unlöslich in Wasser.



**3.5-Diureido-benzoesäure**  $C_8H_{10}O_4N_4 = (H_2N \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintreten von 3.5-Diamino-benzoesäure in geschmolzenen Harnstoff (GRIESS, *B.* 2, 47). — Körnige Krystalle. Sehr schwer löslich in heißem Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_8H_9O_4N_4)_2$  (bei  $130^\circ$ ). Warzen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

**2-Chlor-3.5-diamino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2N_2Cl = (H_2N)_2C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 2-Chlor-3.5-dinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 415) mit Zinnchlorür und Salzsäure (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* 1902 I, 1293). —  $C_7H_5O_2N_2Cl + 2HCl$ . Nadelbüschel (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_7H_5O_2N_2Cl + H_2SO_4 + H_2O$  Nadeln (aus Alkohol). Wird bei  $115^\circ$  wasserfrei.

**2-Chlor-3.5-bis-acetamino-benzoesäure**  $C_{11}H_{11}O_4N_4Cl = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_3Cl \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen des salzsauren Salzes der 2-Chlor-3.5-diamino-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (P. COHN, SCHIFFERES, *C.* 1902 I, 1293). — Nadeln (aus Wasser). F:  $288-289^\circ$ . Löslich in viel heißem Wasser. —  $AgC_{11}H_{10}O_4N_4Cl$ .

**2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzoesäure**  $C_7H_3O_2N_2Br_3 = (H_2N)_2C_6Br_3 \cdot CO_2H$ . B. Beim Versetzen von 3.5-Diamino-benzoesäure in wäbr. Lösung mit Bromwasser (GARNES, A. 154, 332). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol und in heißem Wasser. Verbindet sich nicht mit Säuren. —  $AgC_7H_3O_2N_2Br_3$ .

**2.4.6-Trijod-3.5-diamino-benzoesäure**  $C_7H_3O_2N_2I_3 = (H_2N)_2C_6I_3 \cdot CO_2H$ . B. Bei allmählicher Zugabe einer Lösung von 9 Tln. Jod und 3 Tln. Jodsäure in so viel verdünnter Natronlauge, daß die Lösung gerade farblos ist, zu einer schwefelsauren Lösung von 10 Tln. 3.5-Diamino-benzoesäure (LÜTJENS, B. 20, 2835). Man löst den mit schwefliger Säure gewaschenen Niederschlag in wenig schwachem Ammoniak und fällt die filtrierte Lösung durch Schwefeldioxyd. — Nadeln (aus verd. Alkohol). —  $AgC_7H_3O_2N_2I_3$ .

#### Triaminoderivate der Benzoessäure.

**2.3.5-Triamino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3.5-Dinitro-2-amino-benzoesäure (S. 379) mit Zinnchlorür und Salzsäure (P. COHN, SCHIFFERES, C. 1902 I, 1293). Entsteht neben Sulfanilsäure beim Behandeln von 4.6-Diamino-azobenzol-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4')  $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_4(NH_2)_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2186) mit Zinn und konz. Salzsäure (GRIESS, B. 15, 2199). — Warzen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, sehr schwer in heißem Alkohol, unlöslich in Äther (G.). Die wäbr. Lösung färbt sich schnell weinrot (G.; P. C., SCH.). — Verkohlt bei der trocknen Destillation unter Entwicklung von Ammoniak (G.). In der wäbr. Lösung bewirkt Eisenchlorid einen braunen amorphen Niederschlag (G.). —  $C_7H_5O_2N_3 + 3 HCl$ . Nadeln (aus Wasser) (P. C., SCH.). —  $C_7H_5O_2N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln. Unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in siedendem Wasser (G.). — Zinndoppelsalz. Nadeln (P. C., SCH.).

**3.5-Diamino-2-anilino-benzoesäure, 4.6-Diamino-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{13}H_{13}O_2N_3 = (C_6H_5 \cdot NH)(H_2N)_2C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man übergießt 4.6-Dinitro-diphenylamin-carbonsäure-(2) (S. 380) mit 10%igem Schwefelammonium und sättigt mit Schwefelwasserstoff (ULLMANN, A. 366, 84). — Krystalle. F: 237—238° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und Eisessig, schwer in siedendem Wasser, kaum in Benzol und Äther.

**2.4.6-Triamino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 2.4.6-Trinitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 417) mit Zinn und Salzsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 102358; C. 1899 I, 1263). — Das Hydrochlorid gibt beim Kochen in wäbr. Lösung Phloroglucin. Gibt mit salpetriger Säure eine intensiv gelbe Lösung, die auf Zusatz von Soda in Violett umschlägt. — Hydrochlorid. Prismen (aus Wasser).

**3.4.5-Triamino-benzoesäure**  $C_7H_5O_2N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.5-Dinitro-4-amino-benzoesäure (S. 445) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, A. 163, 12). — Nadeln mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus heißem Wasser). Das Krystallwasser entweicht nicht über Schwefelsäure, wohl aber bei 100°. Leicht löslich in kochendem Wasser, wenig in kaltem, fast unlöslich selbst in siedendem Alkohol. Reagiert sauer. — Zerfällt bei der trocknen Destillation in Kohlendioxyd und 1.2.3-Triamino-benzol (Bd. XIII, S. 294). Verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Setzt man zu der Lösung der Säure in konz. Schwefelsäure eine Spur Salpetersäure, so entsteht eine schmutzig-blaugrüne Färbung, die bald in eine schön dunkelblaue übergeht. —  $Ca(C_7H_5O_2N_3)_2$ . Krystallinische Krusten. —  $Zn(C_7H_5O_2N_3)_2 + 5(?)H_2O$ . Nadeln. —  $Zn(C_7H_5O_2N_3)_2 + 6H_2O$ . Krystallaggregate. —  $C_7H_5O_2N_3 + 2HCl$ . Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Krystallisiert aus der wäbr. Lösung mit  $\frac{1}{2} H_2O$ . —  $C_7H_5O_2N_3 + H_2SO_4 + H_2O$ . Tafeln. Wenig löslich in siedendem Wasser, kaum in kaltem, unlöslich in Alkohol. —  $C_7H_5O_2N_3 + 2HNO_3$ . Schuppen. —  $C_7H_5O_2N_3 + 2HCl + 2SnCl_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle, monoklin. Sehr löslich in Wasser und Alkohol.

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_6H_5O_2$ .

1. **Aminoderivate der Phenylessigsäure**  $C_8H_5O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 431).

#### Derivate der 2-Amino-phenylessigsäure.

**2-Amino-phenylessigsäure-anilid**  $C_{14}H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Reduktion von [2-Nitro-phenylessigsäure]-anilid (Bd. XII, S. 275) mit Zinnchlorür und Salzsäure, neben viel Oxindol (Syst. No. 3183) (KÖNIG, REISSERT, B. 32, 793). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 132°. Sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in Wasser.

**2-Amino-phenylessigsäure-nitril, 2-Amino-benzylecyanid**  $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-benzylecyanid (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *B.* 17, 508; PSCHORR, HOPPE, *B.* 43 [1910], 2544, 2547). — Versetzt man die entzinnnte saure Lösung des Nitrils mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und erwärmt, so erhält man Indazol-carbonsäure-nitril (Syst. No. 3646) (S.; P., H.).

**2-Acetamino-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Lösen von 1-Acetyl-oxindol (Syst. No. 3183) in kalter verdünnter Natronlauge (SUIDA, *B.* 12, 1328). — Krystallinisch. Schmilzt unter Bräunung bei 142°. Löslich in Äther. Wird aus der alkal. Lösung durch Säuren gefällt. — Zerfällt beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien glatt in Essigsäure und Oxindol. — Das Blei-, Kupfer- und Silbersalz sind unlöslich in Wasser.

[*x*-Brom-*x*-amino-phenyl]-essigsäure  $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. S. 459.

#### 3-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

**3-Amino-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, BORGMANN, *B.* 16, 2065). — Nadeln (aus Wasser). F: 148–149° (G., B.). —  $C_8H_8O_2N + HCl$ . Krystallpulver (aus absol. Alkohol + Äther) (SALKOWSKI, *B.* 28, 1919).

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Umkrystallisieren von salzsaurer 3-Amino-phenylessigsäure aus siedendem Alkohol (SALKOWSKI, *B.* 28, 1919). — Öl. —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol.

**Nitril, 3-Amino-benzylecyanid**  $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 3-Nitro-benzylecyanid (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (SALKOWSKI, *B.* 17, 506). — Bleibt bei –17° flüssig.

**4-Brom-3-amino-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Brom-3-nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 458) mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *B.* 10, 1658; Soc. 37, 98). — Nadeln. F: 133–134°. Ziemlich löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther. —  $C_8H_8O_2NBr + HCl + H_2O$ . Nadeln.

[*x*-Brom-*x*-amino-phenyl]-essigsäure  $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  s. S. 459.

#### 4-Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.

**4-Amino-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 455) mit Zinn und Salzsäure (RADZISZEWSKI, *B.* 2, 209; BEDSON, Soc. 37, 92). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 199–200° (B.). Unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich löslich in warmem Wasser und Alkohol (R.). — Kupfersalz. Grüner, unlöslicher Niederschlag (R.). — Silbersalz. Niederschlag (R.). —  $C_8H_8O_2N + HCl$ . 100 Tle. 94%iger Alkohol lösen bei 17–18° 3,12 Tle. (SALKOWSKI, *B.* 28, 1918). — Neutrales Sulfat. Tafeln (R.).

**Methylester**  $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus salzsaurer 4-Amino-phenylessigsäure und Methylalkohol (SALKOWSKI, *B.* 28, 1919). — Öl, das auch in einer Kältemischung flüssig bleibt.

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Umkrystallisieren von salzsaurer 4-Amino-phenylessigsäure aus siedendem Alkohol (S., *B.* 28, 1917). — Krystallinisch. F: 49,5°. —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). 100 Tle. 94%iger Alkohol lösen bei 17–18° 9,73 Tle. —  $C_{10}H_{13}O_2N + HBr$ . —  $C_{10}H_{13}O_2N + HI$ .

**Propylester**  $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ . *B.* Analog dem Äthylester. — Öl (S., *B.* 28, 1919). —  $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$ . Schuppen.

**Isoamylester**  $C_{13}H_{19}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_6H_{11}$ . *B.* Analog dem Äthylester. — Öl (S., *B.* 28, 1919). —  $C_{13}H_{19}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Amylalkohol).

**Amid**  $C_8H_9ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-phenylessigsäure-amid (Bd. IX, S. 456) und wäßr. Schwefelammonium (PURGOTT, *G.* 20, 598). — Schuppen. F: 153–154°.

**4-Amino-phenacetaminoessigsäure, N-[4-Amino-phenacetyl]-glycin, 4-Amino-phenacetursäure**  $C_{10}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 4-Nitro-phenacetursäure (Bd. IX, S. 456) in Schwefelammonium (HOTTER, *J. pr.* [2] 38, 113). — Blättchen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (MÜGGE, BÖMER, SOMMERFELDT, *Z. Kr.* 35, 201). Sintert bei 200° unter Schwärzung zusammen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, sehr schwer in heißem Äther und Chloroform (H.).

**4-Amino-phenylessigsäure-nitril, 4-Amino-benzylcyanid**  $C_6H_4.N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) mit Zinn und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 3, 474) oder Zinn und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 3, 474; GABRIEL, *B.* 15, 835; FRIEDLÄNDER, *B.* 17, 237). Entsteht in kleiner Menge neben 4,4-Diamino-hydrozimtsäure (S. 507) beim Behandeln einer kalt gehaltenen, äther. Lösung von 4,4-Dinitro-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 609) mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 226, 229). — *Darst.* Man übergießt 100 g 4-Nitro-benzylcyanid und 136 g Zinn mit 600 ccm Alkohol und fügt unter Schütteln, ohne die Temperatur über 25° steigen zu lassen, allmählich 617 ccm rauchende Salzsäure hinzu. Sobald das Zinn annähernd gelöst ist, erwärmt man auf 50°, bis Natronlauge die Flüssigkeit nicht mehr rot färbt, löst das auskrystallisierte Zinndoppelsalz durch Zugabe von Wasser und konzentriert das Filtrat im Vakuum bei 50°. Das abgeschiedene Zinnsalz wird in Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit Natronlauge zerlegt (PSCHORR, SEYDEL, STÖHRER, *B.* 35, 4403). — Blättchen (aus Wasser). F: 43,5–44,5° (G.), 46° (FRIED., M.; P., SEY., ST.). Kp: 312° (FRIED., M.). Schwer flüchtig mit Wasserdampf (FRIED., M.). Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, schwieriger in heißem Wasser und Schwefelkohlenstoff (G.). — Einwirkung von Bromwasser: FRIED., M. Liefert mit Furfural 4-Furfural-amino-phenylessigsäure-nitril  $C_4H_3O \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$  (Syst. No. 2461); mit Furfural und alkoh. Natriumäthylat entsteht 4-Amino- $\alpha$ -furfural-phenylessigsäure-nitril  $C_4H_3O \cdot CH: C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 2645) (FREUND, IMMERWAHR, *B.* 23, 2855). —  $C_6H_5N_3 + HCl$ . Tafeln; schwer löslich in kaltem Alkohol (Cz.). —  $2 C_6H_5N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln. In Wasser schwerer löslich als die freie Base (FRIED., M.). —  $2 C_6H_5N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle (Cz.; FRIED., M.).

**4-Acetamino-phenylessigsäure**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von 1 Tl. 4-Amino-phenylessigsäure mit 2,5 Tln. Essigsäureanhydrid auf 100° (GABRIEL, *B.* 15, 841). — Krystalle. F: 168–170°.

**Amid**  $C_{10}H_{11}O_2N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Durch Erhitzen von 4-Amino-phenylessigsäure-amid mit Acetamid auf 160–170° (PURGOTT, *G.* 20, 599). — Amorph. F: 235°.

**Nitril, 4-Acetamino-benzylcyanid**  $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Man erwärmt 1 Tl. 4-Amino-benzylcyanid mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid 5 Minuten auf dem Wasserbade (GABRIEL, *B.* 15, 836). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 95–97° (G.), 97° (FRIEDLÄNDER, MÄHLY, *A.* 229, 231). Destilliert unzersetzt (F., M.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, schwer in Benzol und Schwefelkohlenstoff (G.). Gibt in heißer wäßriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom, gelöst in Wasser, 3-Brom-4-acetamino-benzylcyanid (G.).

**4-Diacetyl-amino-phenylessigsäure-nitril, 4-Diacetyl-amino-benzylcyanid**  $C_{12}H_{11}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Man kocht 20 Minuten lang 1 Tl. 4-Amino-benzylcyanid mit 5 Tln. Essigsäureanhydrid (GABRIEL, *B.* 15, 835). — Nadeln. F: 152–153°. Ziemlich leicht löslich in Chloroform und siedendem Wasser, mäßig in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, schwach in Alkohol und Äther.

**4-Benzamino-phenylessigsäure**  $C_{15}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäure mit Benzoylchlorid und Alkali (ORTON, *Soc.* 79, 1354). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205–206°.

**Amid**  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Amino-phenylessigsäure durch Benzoylierung in Gegenwart von Ammoniak und Natronlauge (ORTON, *Soc.* 79, 1353). — Platten (aus Alkohol). F: 248°. Schwer löslich in fast allen Solvenzien.

**4-Ureido-phenylessigsäure**  $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Abdampfen von 4-Cyanamino-phenylessigsäure (s. u.) mit salzsäurehaltigem Wasser (TRAUBE, *B.* 15, 2121). — Warzen. Enthält über Schwefelsäure getrocknet  $\frac{11}{12}$  H<sub>2</sub>O. Verliert das Krystallwasser bei 110° und schmilzt dann unter Zersetzung bei 174°. Ziemlich leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Das Natriumsalz gibt mit Eisenchlorid einen rotgelben Niederschlag.

**4-Cyanamino-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_2N_2 = NC \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorcyan (Bd. III, S. 38) in eine alkoh. Lösung von 4-Amino-phenylessigsäure (TRAUBE, *B.* 15, 2121). — Tafeln und Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 134°. Sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon teilweise beim Umkrystallisieren aus Wasser. Geht beim Abdampfen mit salzsäurehaltigem Wasser in 4-Ureido-phenylessigsäure (s. o.) über. — Das Kupfersalz ist ein brauner, in Alkohol löslicher Niederschlag, der schnell schwarz wird.

**N.N'-Thiocarbonyl-bis-[4-amino-phenylelessigsäure-nitril], N.N'-Thiocarbonyl-bis-[4-amino-benzoycyanid], N.N'-Bis-[4-cyanmethyl-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{17}H_{14}N_4S = CS(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CN)_2$ . *B.* Aus 4-Amino-benzoycyanid und Schwefelkohlenstoff in Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd bei gewöhnlicher Temperatur (v. BRAUN, BESCHKE, *B.* 39, 4374). — Nadeln (aus Aceton + Wasser). *F*: 191°. Fast unlöslich in Alkohol.

**3-Brom-4-amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_8O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eindampfen von 3-Brom-4-acetamino-benzoycyanid (s. u.) mit 5 Tln. konz. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 840). — Schuppen (aus Wasser). *F*: 135—136°. Ziemlich löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und Benzol, schwer in Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**3-Brom-4-acetamino-phenylelessigsäure**  $C_{10}H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung von 4-Acetamino-phenylelessigsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom (GABRIEL, *B.* 15, 841). — Nadeln. *F*: 164—165°.

**Nitril, 3-Brom-4-acetamino-benzoycyanid**  $C_{10}H_9ON_2Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Versetzen einer heißen, wäßrigen Lösung von 4-Acetamino-benzoycyanid mit 1 Mol.-Gew. Brom (GABRIEL, *B.* 15, 840). — Nadeln (aus Wasser). *F*: 127—129°. Schwer löslich in kaltem Wasser, sonst leicht löslich.

**[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure**  $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ , s. S. 459.

**2-Nitro-4-amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 2,4-Dinitro-phenylelessigsäure (Bd. IX, S. 459) mit wäßr. Schwefelammonium (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 824). — Rotbraune bis rotgelbe Nadeln. *F*: 184° bis 186°; leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, wenig in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Alkalien und Säuren (G., M., *B.* 14, 825). — Liefert beim Behandeln mit Isoamylnitrit und Salzsäure 2-Nitro-benzaldoxim-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2200) (G., M., *B.* 14, 826, 2334).

**Methylester**  $C_9H_9O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *F*: 94° (GABRIEL, MEYER, *B.* 14, 825).

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Sättigen einer alkoh. Lösung von 2-Nitro-4-amino-phenylelessigsäure mit Chlorwasserstoff (GABRIEL, MEYER, *B.* 15, 825). — Gelbe Nadeln. *F*: 100°. Liefert mit Äthylnitrit in Alkohol und konz. Salzsäure in der Wärme 2-Nitro- $\alpha$ -oximino-phenylelessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 665).

**3-Nitro-4-amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 15 Minuten langem Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-4-acetamino-benzoycyanid mit 10 Tln. konz. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 837). — Orangegelbe Platten oder spitze Nadeln (aus Wasser). *F*: 143,5—144,5°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig und heißem Wasser, mäßig in Chloroform und Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Verbindet sich mit Salzsäure zum Hydrochlorid, das aber schon durch Wasser zerlegt wird. — Liefert mit konz. Salzsäure und Äthylnitrit bzw. Isoamylnitrit 3-Nitro-benzaldoxim-diazoniumchlorid-(4) (Syst. No. 2200).

**3-Nitro-4-amino-phenylelessigsäure-nitril, 3-Nitro-4-amino-benzoycyanid**  $C_8H_7O_3N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Man versetzt eine siedende Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-4-acetamino-benzoycyanid in 50 Tln. Wasser so lange mit *n*-Kalilauge, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert (GABRIEL, *B.* 15, 839). — Orangegelbe Blättchen (aus Wasser). *F*: 117—118°. Löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, weniger in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und kaltem Wasser.

**3-Nitro-4-acetamino-phenylelessigsäure-nitril, 3-Nitro-4-acetamino-benzoycyanid**  $C_{10}H_9O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Eintragen von 4-Acetamino- oder von 4-Diacetyl-amino-benzoycyanid oder auch eines Gemisches beider Verbindungen in 8–10 Tle. roter rauchender Salpetersäure (GABRIEL, *B.* 15, 836). — Schwefelgelbe Nadeln oder 4- bis 6-eckige Blättchen. *F*: 112—113°. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und warmem Eisessig, mäßig in Alkohol, Äther und siedendem Wasser, schwach in Schwefelkohlenstoff.

**5-Brom-3-nitro-4-amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_7O_4N_2Br = H_2N \cdot C_6H_2Br(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 5-Brom-3-nitro-4-acetamino-benzoycyanid (S. 459) mit 50 Tln. Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1994). — Goldgelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). *F*: 191° bis 192°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Alkohol, ziemlich leicht in Äther und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff.

**5-Brom-3-nitro-4-acetamino-phenylessigsäure-nitril**, **5-Brom-3-nitro-4-acetamino-benzylcyanid**  $C_{10}H_8O_3N_3Br = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4Br(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CN$ . *B.* Durch Eintragen von 1 Tl. 3-Brom-4-acetamino-benzylcyanid in 5 Tle. abgekühlte rauchende Salpetersäure (GABRIEL, *B.* 15, 1993). — Schwach gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 190—191°. Schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Eisessig, wenig in Chloroform und Benzol, spurenweise in Äther, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**4-Amino-phenylthioessigsäure-amid**  $C_8H_{10}N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot NH_2$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(SH) \cdot NH_2$ . *B.* Man erhitzt eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte, alkoholische ammoniakhaltige Lösung von 4-Nitro-benzylcyanid unter Druck auf 100°, sättigt nochmals mit Schwefelwasserstoff und erhitzt nochmals, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist (JUNGHAN, BUNIMOWICZ, *B.* 35, 3938). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). *F.*: 173°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol. — Wird beim Erhitzen mit Säuren oder Alkalien in 4-Amino-benzylcyanid und  $H_2S$  gespalten. Liefert mit Hydrazinhydrat in alkoh. Lösung 3.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.2.4.5-tetrazindihydrid (Syst. No. 4177) und 2.6-Bis-[4-amino-benzyl]-1.3.4-thiodiazol (Syst. No. 4608).

**Aminophenylessigsäure-Derivate**, von denen es unbestimmt ist, ob sie von 2-, 3- oder 4-Amino-phenylessigsäure abzuleiten sind.

**[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure** vom Schmelzpunkt 167°  $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167—169° (Bd. IX, S. 458) mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *B.* 10, 1658; *Soc.* 37, 100). — Prismatische Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Löslich in Alkohol und Chloroform, weniger in Äther. —  $C_8H_8O_2NBr + HCl + H_2O$ . Nadeln. In Wasser leichter löslich als 4-Brom-3-amino-phenylessigsäure.

**[x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure** vom Schmelzpunkt 186°  $C_8H_8O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus [x-Brom-x-nitro-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 162° (Bd. IX, S. 458) mit Zinn und Salzsäure (BEDSON, *B.* 10, 1658; *Soc.* 37, 101). — Blättchen. *F.*: 186°. Das salzsaure Salz ist in Wasser weniger löslich als das salzsaure Salz der 4-Brom-3-amino-phenylessigsäure oder das der [x-Brom-x-amino-phenyl]-essigsäure vom Schmelzpunkt 167°.

**$\alpha$ -Amino-phenylessigsäure und ihre Derivate.**

**$\alpha$ -Amino-phenylessigsäure**, **C-Phenyl-glycin**  $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**a) Rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure**, **d- $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure**  $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Spaltung von inaktiver  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (S. 460) mit  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) scheidet sich das  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonat der rechtsdrehenden  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure zuerst aus; man zerlegt es durch Natronlauge (BETTI, M. MAYER, *B.* 41, 2073; *G.* 38 II, 575). Beim Kochen von Formyl-d- $\alpha$ -amino-phenylessigsäure (s. u.) mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, WEICHOLD, *B.* 41, 1290). — Gleicht dem Antipoden (E. F., W.).  $[\alpha]_D^{20} + 111,87^\circ$  (in Wasser;  $c = 0,7902$ ) (B., M. MAY.);  $[\alpha]_D^{25} + 112,6^\circ$  (in Wasser;  $p = 0,4705$ );  $[\alpha]_D^{25} + 158,09^\circ$  (0,5427 g in 4,88 ccm n-Salzsäure und 2,18 ccm Wasser) (E. F., W.). — Liefert mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure Linksmandelsäure (Bd. X, S. 194) und inaktive Mandelsäure, mit Natriumnitrit in konz. Salzsäure etwas linksdrehende neben inaktiver Phenylchloroessigsäure (Bd. IX, S. 449) (Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* 95, 791). Der Äthylester und der Amylester liefern bei der Einw. von salpetriger Säure die entsprechenden Ester der inakt. Mandelsäure neben wenig Ester der Linksmandelsäure (E. F., W.). Wird im Organismus des Hundes in Phenylglyoxyssäure (Bd. X, S. 654) und Linksmandelsäure übergeführt (NEUBAUER, *C.* 1909 II, 50). Ist nahezu geschmacklos (E. F., W.). —  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonat  $C_8H_9O_2N + C_{10}H_{15}O_4BrS + 3H_2O$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 65° im Kristallwasser, wird dann unter Wasserverlust fest und schmilzt wieder bei 200—210° (Zers.);  $[\alpha]_D^{20} + 85,94^\circ$  (in Wasser;  $c = 3,0145$ ) (B., M. MAY.).

**Rechtsdrehende  $\alpha$ -Formamino-phenylessigsäure**, **Formyl-d- $\alpha$ -amino-phenylessigsäure**  $C_8H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Man setzt inaktive  $\alpha$ -Formamino-phenylessigsäure mit Cinchonin in Wasser um, filtriert das auskristallisierte Cinchoninsalz der Formyl-l- $\alpha$ -amino-phenylessigsäure ab, setzt aus dem Filtrat durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Natronlauge und Salzsäure die Säure in Freiheit, kocht die erhaltene Lösung mit Chinin und zerlegt das sich ausscheidende Chininsalz der d-Säure mit Natronlauge (E. FISCHER, WEICHOLD, *B.* 41, 1290). — Zeigt die gleichen Eigenschaften wie die entsprechende l-Verbindung (S. 460).  $[\alpha]_D^{20} + 259,3^\circ$  (in alkoh. Lösung;  $p = 3,849$ ).



b) **Linksdrehende  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure, l- $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inaktiver  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure durch Vergärung mit Hefe unter Zusatz von Zucker (EHRlich, *Bio. Z.* 8, 446; C. 1808 I, 1632). Bei der Spaltung von inaktiver  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure mit [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) krystallisiert das [d-campher]- $\beta$ -sulfonsaure Salz der linksdrehenden  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure aus; man zerlegt es durch Natronlauge (BETTI, M. MAYER, B. 41, 2072; G. 38 II, 572). Beim Kochen von Formyl-l- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure mit 10%iger Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, WEICHOLD, B. 41, 1290). — Platten (aus Wasser), Nadeln (aus heißem 50%igem Alkohol). Schmilzt oberhalb  $305^\circ$  (B., M. MAY.); schmilzt je nach der Art des Erhitzens im geschlossenen Capillarrohr bei  $305$ – $310^\circ$  (korr.) (E. F., W.). Löslich in 207,6 Tln. Wasser von  $25^\circ$ , löslich in siedendem 50%igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol; leicht löslich in Alkalien, schwer in konz. Salzsäure (E. F., W.).  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-111,02^\circ$  (in Wasser; c = 0,7566) (B., M. MAY.).  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-157,78^\circ$  (0,7438 g in 6,7 ccm n-Salzsäure und 3 ccm Wasser);  $[\alpha]_D^{30}$ :  $-157,87^\circ$  (0,5387 g in 4,85 ccm n-Salzsäure und 2,17 ccm Wasser);  $[\alpha]_D^{40}$ :  $-165,43^\circ$  (in 10%iger Salzsäure; 0,3062 g in 8,2277 g Lösung) (E. F., W.). — Wird beim Kochen mit 10%iger Salzsäure ziemlich rasch racemisiert (E.). Liefert mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure Rechtsmandelsäure (Bd. X, S. 192) und inaktive Mandelsäure, mit Nitrosylbromid rechtsdrehende Phenylbromessigsäure (Bd. IX, S. 452) und inaktive Phenylbromessigsäure (Mc KENZIE, CLOUGH, *Soc.* 95, 791). Wird nach Verfütterung an den Hund teilweise unverändert ausgeschieden, teilweise in Benzoesäure und Hippursäure verwandelt (NEUBAUER, C. 1909 II, 50). Ist nahezu geschmacklos (E. F., W.). —  $C_8H_9O_2N + HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schmilzt bei ca.  $246^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung; leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol (E. F., W.). — Hydrobromid. Nadeln (E. F., W.). — [d-Campher]- $\beta$ -sulfonat  $C_8H_9O_2N + C_{10}H_{16}O_4S$ . Krystalle (aus Wasser). Rhombisch (bisphenoidisch) (PANICHI, G. 38 II, 573; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 562). F:  $210$ – $212^\circ$  (Zers.);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-44,07^\circ$  (in Wasser; c = 2,0885) (B., M. MAY.).

In salzsaurer Lösung rechtsdrehender  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure-äthylester, [l- $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure]-äthylester  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der linksdrehenden  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure (E. FISCHER, WEICHOLD, B. 41, 1292). — Öl. —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Schmilzt bei etwa  $203^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung; leicht löslich in Wasser;  $[\alpha]_D^{25}$ :  $+88,95^\circ$  (in Wasser; p = 5,021).

**Linksdrehende  $\alpha$ -Formamino-phenylelessigsäure, Formyl-l- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_9O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Cinchoninsalz entsteht, wenn man inaktive  $\alpha$ -Formamino-phenylelessigsäure und Cinchonin in heißem Wasser löst und die Lösung erkalten läßt; man zerlegt das Cinchoninsalz mit n-Natronlauge (E. FISCHER, WEICHOLD, B. 41, 1288). — Platten (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). Sintert bei raschem Erhitzen gegen  $187^\circ$ , schmilzt gegen  $190^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Leicht löslich in heißem Wasser und in Aceton.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-259,9^\circ$  (in alkoh. Lösung; p = 4,006).

In alkalischer Lösung linksdrehende  $\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-phenylelessigsäure, Anilinoformyl-l- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure  $C_{15}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus linksdrehender  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure mit Phenylisocyanat in alkal. Lösung (EHRlich, *Bio. Z.* 8, 452; C. 1908 I, 1632). — Nadelchen (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt bei  $168^\circ$  unter Schäumen; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol.  $[\alpha]_D^{25}$ :  $-129,27^\circ$  (in  $n/2$ -Natronlauge; 0,5216 g in 10,1362 g Lösung).

c) **Inaktive  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure, dl- $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure**  $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure (Bd. IX, S. 452) mit wäbr. Ammoniak (D: 0,90) auf  $100$ – $110^\circ$  (STÖCKENIUS, B. 11, 2002). Beim Kochen von  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure-nitril (S. 462) mit verd. Salzsäure (TIEMANN, B. 13, 383; vgl. ULRICH, B. 37, 1688; ZELINSKY, STADNIKOW, B. 41, 2062; Ж. 40, 791). Entsteht neben Anilin beim Behandeln des Phenylhydrazons der Benzoylameisensäure (Syst. No. 2048) mit Natriumamalgam (ELBERS, A. 227, 344). — Prismen (aus siedendem Wasser + Alkohol), Blättchen (aus verd. Essigsäure). F:  $256^\circ$  (T.). Sublimiert bei  $256^\circ$  (ZELINSKY, STADNIKOW, Ж. 40, 791; B. 41, 2062), bei  $265^\circ$ , ohne zu schmelzen (ELBERS). Sehr schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Strö.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Volumen:  $957,8$  Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). Läßt sich sowohl durch [d-Campher]- $\beta$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 315) wie durch  $\alpha$ -Brom-[d-campher]- $\pi$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 319) in ihre optisch aktiven Komponenten spalten; die erste Methode eignet sich besonders zur Darstellung der l-Form, die zweite zur Darstellung der d-Form (BETTI, M. MAYER, B. 41, 2072; G. 38 II, 572). — Zerfällt bei der trocknen Destillation glatt in Kohlendioxyd und Benzylamin (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1969). Beim Erhitzen einer wäbr. Lösung des salzsauren Salzes mit Kaliumnitrit wird fast quantitativ Mandelsäure gebildet (T., FRI.; vgl. E. FISCHER, WEICHOLD, B. 41, 1293). Das salzsaure Salz liefert, mit Natrium in

siedendem Isoamylalkohol behandelt, neben viel unverändertem Material  $\alpha$ -Isoamylamino-phenylessigsäure und Hexahydromandelsäure<sup>1)</sup>  $C_6H_{11}\cdot CH(OH)\cdot CO_2H$  [Nadeln (aus Wasser). F: 133°. Entfärbt Kaliumpermanganat und Bromlösung] (EINHORN, PFEIFFER, A. 310, 218; FREUDENBERG, Privatmitteilung). Bindung von Kohlendioxyd durch  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, H. 54, 431.  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure, einem Hunde eingegeben, geht zum Teil als Mandelsäure in den Harn über (SCHOTTEN, H. 8, 66). —  $Cu(C_6H_5O_2N)_2 + H_2O$ . Hellblaue Krystalle. Unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak (STADNIKOW, ZK. 38, 945; C. 1907 I, 342). —  $HO\cdot Cu\cdot C_6H_5O_2N + H_2O$ . Ziemlich unbeständige Krystalle (STAD., ZK. 38, 946; C. 1907 I, 342). —  $AgC_6H_5O_2N$ . Prismatische Krystalle. In Wasser fast unlöslich (T., FRIE.). —  $Mg(C_6H_5O_2N)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (T., FRIE.). —  $Ba(C_6H_5O_2N)_2$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (T., FRIE.). —  $C_6H_5O_2N + HCl$ . Prismen (STRÖ.; T.). Gibt an Wasser Salzsäure ab; löslich in Alkohol (STRÖ.). —  $C_6H_5O_2N + H_2SO_4$ . Blätter oder Tafeln. Gibt an Wasser Schwefelsäure ab (STRÖ.). —  $C_6H_5O_2N + HNO_3$ . Nadeln oder Tafeln (STRÖ.). —  $C_6H_5O_2N + H_3PO_4$  (STRÖ.). — Oxalat  $C_6H_5O_2N + C_2H_2O_4$ . Nadeln oder Tafeln (STRÖ.). —  $Cu_2(C_6H_5O_2N)_2 + CuSO_4 + 6H_2O$ . Hellblaues, in Wasser unlösliches Pulver. Leicht löslich in Ammoniak. Wird durch kochendes Wasser zersetzt (STAD., ZK. 38, 946).

*Funktionelle Derivate der inakt.  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure.*

**Methylester**  $C_9H_{11}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in in Methylalkohol suspendierte  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (KOSSEL, B. 24, 4145). — Nadeln (aus Ligroin). F: 32°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin (K.). — Wird schon durch kaltes Wasser allmählich verseift (K.). Mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure entsteht Mandelsäure-methylester (K.). Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 673). —  $C_9H_{11}O_2N + HCl$ . Krystallwarzen. F: 224°; unlöslich in Äther (K.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in in Alkohol suspendierte  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (KOSSEL, B. 24, 4145). — Öl. Kp: 257° (K.). — Durch Einw. von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz in Gegenwart von Schwefelsäure kann Mandelsäure-äthylester (K., B. 24, 4155) oder Phenyl diazoessigsäure-äthylester (Syst. No. 3646) (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1286) gebildet werden. Das salzsaure Salz gibt mit Acetaldehyd und Kaliumcyanid salzsauren  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester  $NC\cdot CH(CH_3)\cdot NH\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$  (S. 473) (STADNIKOW, ZK. 40, 1643; B. 41, 4366). Das salzsaure Salz gibt mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in Äther in Gegenwart von etwas Wasser  $\alpha,\alpha'$ -Imino-bis-phenylessigsäure-äthylester-nitril (S. 473) (STR.). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 197°. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Benzol, unlöslich in Äther (K.). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HNO_3$ . Nadeln. F: 59°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (K.).

**Isoamylester**  $C_{12}H_{19}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot C_5H_{11}$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure in Isoamylalkohol (KOSSEL, B. 24, 4145). — Öl. —  $C_{12}H_{19}O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 154°.

**Allylester**  $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO_2\cdot CH_2\cdot CH=CH_2$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Suspension von  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure in Allylalkohol in der Wärme (KOSSEL, B. 24, 4145). —  $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$ . Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung bei 226°. Leicht löslich in heißem Alkohol.

**Amid**  $C_8H_{10}ON_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-nitril (S. 462) und rauchender Salzsäure in der Kälte (TIEMANN, FRIEDLÄNDER, B. 14, 1968). — Wird von Säuren und Alkalien äußerst leicht in Ammoniak und  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure gespalten. —  $C_8H_{10}ON_2 + HCl$ . Prismen (aus Wasser). Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol.

**Phenylglycyl-glycin**  $C_{10}H_{15}O_3N_2 = H_2N\cdot CH(C_6H_5)\cdot CO\cdot NH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ . B. Man löst 16,7 g Phenylbromacetyl-glycin (Bd. IX, S. 453) in 100 ccm 25%igem wäßrigem Ammoniak und läßt die Lösung 6 Tage bei Zimmertemperatur stehen (E. FISCHER, SCHMIDLIN, A. 340, 192). — Blättchen (aus Wasser). F: 248° (korr.) (Zers.). 1 l Wasser löst etwa 8 g. Ziemlich wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther. Leicht löslich in verd. Salzsäure und in Alkalien. —  $CuC_{10}H_{15}O_3N_2$ . Hellblaue Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol.

<sup>1)</sup> Die in Bd. X, S. 8 als Hexahydromandelsäure aufgeführte Verbindung von ZELINSKY, B. 41, 2677 ist nach dem für die 4. Aufl. dieses Handbuches geltenden Literatur-Schlussstermin [1. I. 1910] von GODCHOT, FREZOULS, (C. r. 150, 1250) und von WOOD, COMLEY (Soc. 125, 2636) als Hexahydromandelsäure-amid erkannt worden. Die wirkliche Hexahydromandelsäure wird von GODCHOT, FREZOULS (C. r. 150, 1249), von FREUDENBERG, BRAUNS, SIEGEL (B. 56, 197) und von WOOD, COMLEY (Soc. 125, 2637) beschrieben.

**Phenylglycyl-alanin**  $A_{C_{11}H_{14}O_3N_2} = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit dem Phenylglycyl-alanin B (s. u.). — B. Aus Phenylbromacetyl-alanin A (Bd. IX, S. 453) und Ammoniak (E. FISCHER, SCHMIDLIN, A. 340, 197). — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 249° (korr.) (Zersetzung). Sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Mineralsäuren und Alkalien.

**Phenylglycyl-alanin B**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . Diastereoisomer mit dem Phenylglycyl-alanin A (s. o.). — B. Aus Phenylbromacetyl-alanin B und Ammoniak (E. FISCHER, SCHMIDLIN, A. 340, 197). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt gegen 239° (korr.). Löslich in 300—400 Tln. Wasser.

**Phenylglycyl-l-asparagin**  $C_{12}H_{16}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (wahrscheinlich Halbracemat). B. Aus Phenylbromacetyl-l-asparagin (Bd. IX, S. 453) und Ammoniak (E. FISCHER, SCHMIDLIN, A. 340, 199). — Prismen. F: 237° (korr.). In Wasser ziemlich leicht löslich, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ : —2,3° (0,4450 g in 4,6345 g Wasser und 2,3242 g n-Natronlauge gelöst).

**$\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure-nitril,  $\alpha$ -Cyan-benzylamin**  $C_8H_9N_2 = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Stehenlassen äquimolekularer Mengen von Benzaldehyd, Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in wäbr. Methylalkohol oder in Ligroin in Gegenwart von etwas Wasser (ZELINSKY, STADNIKOW, JK. 38, 725; 40, 791; B. 39, 1725; 41, 2063). Beim Stehen von Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) mit alkoh. Ammoniak (TIEMANN, B. 13, 383; T., FRIEDLÄNDER, B. 14, 1967; MINOVIĆ, B. 29, 2103; vgl. ULRICH, B. 37, 1688). — Blättchen (aus Ligroin). F: 55° (M.). — Zink und Salzsäure reduzieren zu  $\alpha$ -Phenyl-äthylendiamin (Bd. XIII, S. 177) (PURGOTT, G. 24 II, 429). Zerfällt beim Kochen mit Natronlauge unter Bildung von Ammoniak und Benzaldehyd (M.). Löst man  $\alpha$ -Cyan-benzylamin mit Benzaldehyd in Äther und leitet in die gut gekühlte Lösung bis zur Sättigung Chlorwasserstoff ein, so scheidet sich ein Gemisch von Salmiak und salzsaurem 2,4-Diphenyl-imidazol (Syst. No. 3488) ab (M.). — Hydrochlorid. Schmilzt bei 173° unter Zersetzung (M.).

**$\alpha$ -Methylamino-phenylelessigsäure,  $\alpha$ -Phenyl-sarkosin**  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B.  $\alpha$ -Methylamino-phenylelessigsäure-nitril entsteht beim Digerieren von Mandelsäurenitril (Bd. X, S. 206) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Methylaminlösung bei 60—80°; durch kalte, rauchende Salzsäure wird das Nitril in das entsprechende Amid übergeführt und dieses zur Überführung in die Säure 5 Stdn. mit verd. Salzsäure gekocht (TIEMANN, PRIEST, B. 14, 1982). — Blättchen (aus Wasser). Sublimiert bei 274°, ohne zu schmelzen. Wenig löslich in kaltem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther.

**Amid**  $C_9H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -Methylamino-phenylelessigsäure-nitril mit kalter rauchender Salzsäure (TIEMANN, PRIEST, B. 14, 1983). — Nadeln. F: 155°. —  $C_9H_{11}ON_2 + HCl$ . Nadeln. Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**Ben-zalamid**  $C_{16}H_{16}ON_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Kondensation von Benzalmethylamin (Bd. VII, S. 213) mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid, neben  $\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -benzylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 654) (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, B. 31, 2717). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Kaliumcyanidlösung auf  $\alpha$ -Methylamino-phenylelessigsäure-nitril und Benzaldehyd (v. M., P., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 152°. — Durch Kochen mit 20%iger Salzsäure entstehen  $\alpha$ -Phenyl-sarkosin, Benzaldehyd und Ammoniak.

**Nitril, Methyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-amin**  $C_9H_{10}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Digerieren von Mandelsäurenitril mit 1 Mol.-Gew. Methylaminlösung bei 60—80° (TIEMANN, PRIEST, B. 14, 1982). — Öl. — Gibt ein bei 143° schmelzendes Nitrosoderivat und ein bei 187° schmelzendes Thioamid (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, B. 31, 2717).

**$\alpha$ -Diäthylamino-phenylelessigsäure-amid**  $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Verseifen des  $\alpha$ -Diäthylamino-phenylelessigsäure-nitrils (KLAGES, MARGOLINSKY, B. 36, 4192). — Krystalle. F: 143—144°. Leicht löslich in Alkohol. — Durch wäbr. Salzsäure wird Diäthylamin abgespalten. Wird durch siedende Pottaschelösung in Diäthylamin, Ammoniak und Mandelsäure zerlegt.

**$\alpha$ -Diäthylamino-phenylelessigsäure-nitril, Diäthyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-amin**  $C_{12}H_{16}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von Diäthylamin und Mandelsäurenitril (KLAGES, MARGOLINSKY, B. 36, 4192). Durch Einw. von Kaliumcyanid auf das aus Benzaldehyd, Natriumdisulfidlösung und Diäthylamin entstehende Produkt (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, B. 37, 4090). — Öl.  $Kp_{11}$ : 130—131° (KN., ME.),  $Kp_{16}$ : 142°;  $D_4^{20}$ : 0,9736 (KL., MA.). — Wird beim Verseifen in  $\alpha$ -Diäthylamino-phenylelessigsäure-amid übergeführt oder in Mandelsäure und Diäthylamin gespalten (KL., MA.).

**Anhydrid des  $\alpha$ -Diäthylamino-phenylessigsäure-hydroxymethylats,  $\alpha$ -Diäthylamino-phenylessigsäure-methylbetain, N-Methyl-N,N-diäthyl- $\alpha$ -phenyl-betain**  $C_{13}H_{19}O_2N = (C_2H_5)_2CH_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot O$ . B. Man behandelt  $\alpha$ -Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril-jodmethylat mit  $Ag_2O$  und kocht die erhaltene Ammoniumbase mit Barytwasser (KLAGES, MARGOLINSKY, B. 36, 4193). — Hygroskopisches Pulver. F: 85—87°.

**$\alpha$ -Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril-jodmethylat, Methyl-diäthyl-[ $\alpha$ -cyanbensyl]-ammoniumjodid**  $C_{13}H_{19}N_2I = (C_2H_5)_2CH_2NI \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Diäthylamino-phenylessigsäure-nitril und Methyljodid unter Kühlung durch eine Kältemischung (K., M., B. 36, 4193).

**$\alpha$ -Isoamylamino-phenylessigsäure**  $C_{13}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure mit Natrium in siedendem Isoamylalkohol; zur Isolierung der  $\alpha$ -Isoamylamino-phenylessigsäure löst man das entstandene Säuregemisch in überschüssiger Salzsäure, versetzt unter Eiskühlung mit einer Natriumnitritlösung, erwärmt, und extrahiert die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Äther; dieser hinterläßt beim Verdunsten ein sirupöses Reaktionsprodukt, dem man durch Erwärmen mit Wasser Mandelsäure entzieht, während  $\alpha$ -Isoamylnitrosamino-phenylessigsäure zurückbleibt, die, in konz. Salzsäure mit Chlorwasserstoff behandelt,  $\alpha$ -Isoamylamino-phenylessigsäure liefert (EINHORN, PREIFFER, A. 310, 220). — MikrokrySTALLINISCHES Pulver (aus Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 252°. In Salzsäure und Natronlauge löslich. — Wird durch trockne Destillation in Kohlendioxyd und Isoamylbenzylamin (Bd. XII, S. 1022) gespalten.

**$\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure**  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 10 Tln.  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure (Bd. IX, S. 452) mit 100—150 Tln. Alkohol und 11—12 Tln. Anilin (STÖCKENIUS, J. 1878, 779). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-amid (s. u.) mit verd. Salzsäure (TIEMANN, PRIEST, B. 15, 2030). Beim Kochen des  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-äthylesters mit Kalilauge (HENZE, B. 32, 3058). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 164—168° (St.). Sublimiert bei 173—175° in Nadeln (T., P.). Schmilzt bei 183° (H.). Unlöslich in Ligroin, sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht in Alkohol (T., P.). Assoziation in Phenollösung: ROBERTSON, Soc. 83, 1428. — Zerfällt beim raschen Erhitzen unter Bildung von Anilin, wenig Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) und harzigen Produkten (T., P.). Geht durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in 1.2.4.5-Tetraphenyl-3.6-dioxo-piperazin (Syst. No. 3595) über (H.). —  $Be(C_4H_9O_2N)_2$ . Strahlenförmige Masse. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (St.). —  $C_{14}H_{13}O_2N + HCl$ . Warzen und Krusten. Wird durch Wasser zersetzt (St.). —  $C_{14}H_{13}O_2N + HNO_3$ . Nadeln (St.).

**Äthylester**  $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Anilin und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure-äthylester (BISCHOFF, B. 30, 2305). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alk. Lösung der  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure (STÖCKENIUS, J. 1878, 780). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 83—84° (St.), 85° (B.), 89—90°; Kp: 325—330° (HENZE, B. 32, 3056). — Liefert beim Schmelzen mit  $ZnCl_2$   $\alpha,\alpha'$ -Phenylimino-bis-phenylessigsäure (S. 474) (H.).

**$\alpha$ -[2-Chlor-anilino]-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Chlor-anilin und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäureester (BISCHOFF, B. 30, 2761). — Krystalle (aus Ligroin). F: 53—54°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln.

**$\alpha$ -[3-Chlor-anilino]-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem 2-Chlor-Derivat. — Krystallwarzen (aus Ligroin). F: 88—88,5° (B., B. 30, 2762).

**$\alpha$ -[4-Chlor-anilino]-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{15}O_2NCl = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem 2-Chlor-Derivat. — Säulen oder vierseitige Tafeln (aus Ligroin). F: 87,8° (B., B. 30, 2763).

**$\alpha$ -[2-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 2-Nitro-anilin und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäureester (B., B. 30, 2765). — Orangegelbe Prismen (aus Äther-Ligroin-Gemisch). F: 69—69,5°.

**$\alpha$ -[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem 2-Nitro-Derivat. — Hellgelbe Tafeln (aus Äther-Ligroin-Gemisch). F: 83—84° (B., B. 30, 2766).

**$\alpha$ -[4-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-äthylester**  $C_{16}H_{13}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog dem 2-Nitro-Derivat. — Gelbe Tafeln (aus Äther-Ligroin-Gemisch). F: 120—120,5° (B., B. 30, 2768).

**$\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-amid**  $C_{14}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man läßt 1 Tl.  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril mit 10 Tln. konz. Schwefelsäure 2 Tage stehen, gießt dann die Lösung in das 6fache Volumen Wasser und neutralisiert mit Ammoniak (TIEMANN, PRIEST, B. 15, 2030). — Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol und

Äther, schwer in kaltem Wasser, kaum löslich in Ligroin. — Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure zu  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure verseift.

**$\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-benzalamid**  $C_{21}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht neben anderen Produkten in zwei stereoisomeren Formen beim Behandeln von Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in Gegenwart der äquimolekularen Menge Benzaldehyd mit verdünnter alkoholischer Kaliumcyanid-Lösung oder durch Kondensation von  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-nitril mit Benzaldehyd in siedender alkoholischer Kalilauge (v. MILLER, PLÖCHL, BRUHN, B. 31, 2700).

a) Höherschmelzende Form. Nadelchen (aus Isoamylalkohol oder Nitrobenzol). F: 249°; sehr wenig löslich. Wandelt sich beim Kochen mit alkoh. Kali teilweise in die niedrigerschmelzende Form um. Geht beim Kochen mit Eisessig in die niedrigerschmelzende Form über. Beim anhaltenden Kochen mit verd. Salzsäure entstehen Ammoniak, Benzaldehyd,  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure und harzige Produkte.

b) Niedrigerschmelzende Form. Schwach gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 208°. Wandelt sich beim Kochen mit alkoh. Kali teilweise in die höherschmelzende Form um. Geht durch längeres Erhitzen auf die Schmelztemperatur fast vollständig in die höherschmelzende Form über. Bei anhaltendem Kochen mit verd. Salzsäure entstehen Ammoniak, Benzaldehyd,  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure und harzige Produkte.

**$\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-cuminalamid**  $C_{24}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Entsteht neben anderen Produkten in zwei stereoisomeren Formen aus Benzalanilin und Cuminol (Bd. VII, S. 318) in Gegenwart von alkoh. Cyankalium oder aus  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-nitril und Cuminol in alkoholisch-alkalischer Lösung (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, B. 31, 2702, 2703).

a) Höherschmelzende Form. Nadeln (aus Alkohol). F: 226; löslich in Methylalkohol, Isoamylalkohol, Essigester, Chloroform, unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Petroläther. — Geht durch Kochen mit alkoh. Kaliumcyanidlösung teilweise in die niedrigerschmelzende Form über. Beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit Eisessig findet vollständiger Übergang in die niedrigerschmelzende Form statt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht ein nicht näher untersuchtes, bei 294° schmelzendes Produkt von komplizierter Zusammensetzung. Beim Kochen mit Salzsäure tritt Zerfall in Ammoniak, Cuminol und  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure ein. Beim Schmelzen mit Phenylhydrazin wird Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) gebildet.

b) Niedrigerschmelzende Form. Schwachgelbe Tafelchen. F: 198°; leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Isoamylalkohol, Chloroform, Essigester, heißem Benzol, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin und Petroläther. — Geht durch Kochen mit alkoh. Kaliumcyanidlösung teilweise in die höherschmelzende Form über. Wird beim Kochen mit alkoh. Kalilauge nicht verändert. Erhitzt man einige Zeit auf ca. 200°, so findet Übergang in die höherschmelzende Form statt. Wird beim Kochen mit Salzsäure viel schwieriger, als die höherschmelzende Form in Ammoniak, Cuminol und  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure gespalten. Beim Schmelzen mit Phenylhydrazin wird Cuminal-phenylhydrazin (Syst. No. 1958) gebildet.

**$\alpha$ -[3-Nitro-anilino]-phenylelessigsäure-amid**  $C_{14}H_{13}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Verseifung des  $\alpha$ -[3-Nitro-anilino]-phenylelessigsäure-nitrils (S. 465) mit konz. Schwefelsäure (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3338). — Gelbe Nadeln. F: 151°. Leicht löslich in heißem Alkohol, löslich in viel Wasser. — Beständig gegen Permanganat.

**$\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-anilin**  $C_{14}H_{13}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus salzsaurem Anilin, Cyankalium und Benzaldehyd in Alkohol (CECH, B. 11, 246), Benzol (BUCHERER, D. R. P. 157710; C. 1905 I, 415) oder Äther (BUCHERER, GROLE, B. 39, 992). Beim Erhitzen von Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) mit Anilin und etwas Alkohol im geschlossenen Gefäß auf 100° (TIEMANN, PRIEST, B. 15, 2028). Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäure-nitril und Anilin in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Kaliumcyanid bei Zimmertemperatur oder rascher bei 50–60°; noch besser als Kaliumcyanid wirkt Natriumacetat als Kondensationsmittel (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, B. 37, 4079). Aus „benzalanilinhydrosulfonsaurem Natrium“ (Bd. XII, S. 194, Zeile 3. v. o.) und Cyankalium in wäßriger Lösung bei 60° (BUCHERER, SCHWALBE, B. 39, 2811; B., D. R. P. 157840, 157909; C. 1905 I, 316, 477) oder in siedender alkoholischer Lösung (KNOEVENAGEL, KLUCKE, B. 37, 4084). Beim Einleiten von gasförmiger Blausäure in geschmolzenes Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (CECH, B. 11, 248). Bei der Einw. von wäßriger Blausäure auf Benzalanilin (CECH; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; C. 1905 I, 316) in Alkohol (TIEMANN, PRIEST, B. 15, 2029). Bei der Einw. von überschüssiger Blausäure auf Benzalanilin in Äther unter Eiskühlung (v. MILLER, PLÖCHL, BRUHN, B. 31, 2700). Beim Kochen von salzsaurem  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure-nitril in alkoh. Lösung mit Anilin (B. A. S. F., D. R. P. 142559; C. 1903 II, 81). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Prismen (aus Petroläther oder absol. Alkohol). F: 85° (T., PRIEST). Verflüchtigt sich sehr schwer mit Wasserdampf (T., PRIEST). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in siedendem Alkohol,



Äther, Benzol und Ligroin (T., PRIEST). Unlöslich in Natronlauge und in verd. Säuren (CECH). In konz. Schwefelsäure mit blutroter Farbe löslich (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3327). — Entwickelt beim Erhitzen für sich Blausäure (T., PRIEST). Wird von Permanganat in Acetonlösung zu  $\alpha$ -Phenylimino-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 521) oxydiert (SACHS, WHITTAKER, B. 34, 501). Versetzt man die alkoh. Lösung des  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitrils mit Brom, bis sich die Lösung gelb färbt, so entsteht  $\alpha$ -[2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril (s. u.) (T., PRIEST). Bromiert man in Eisessig in Gegenwart von Natriumacetat, bis Gelbfärbung eintritt, so werden  $\alpha$ -[2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril und [2.4-Dibrom-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 658) erhalten (SA., GO.).  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril zerfällt mit Wasser bei 120° in Blausäure und Benzalanilin (CECH). Zerfällt beim Erhitzen mit Salzsäure in Anilin, Blausäure und Benzaldehyd (T., PRIEST). Liefert beim Behandeln mit konz. Schwefelsäure in der Kälte  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-amid (T., PRIEST). Beim Kochen mit alkoh. Kali entstehen Anilin und Mandelsäure (T., PRIEST). Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril mit Schwefel auf 115–120° entsteht unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Blausäure 2-Phenyl-benzthiazol (Syst. No. 4199) (T., PRIEST).  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril liefert bei der Einw. von Benzaldehyd in Gegenwart von alkoh. Kalilauge zwei stereoisomere  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-benzalamide und geringe Mengen  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure  $C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(CO_2H) \cdot N : CH \cdot C_6H_5$  (S. 654); das letztere entsprechende Nitril bildet sich bei der Einw. von alkoh. Kaliumcyanidlösung auf  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril bei Gegenwart von Benzaldehyd (v. M., P., B.).

$\alpha$ -[4-Brom-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-4-brom-anilin  $C_{14}H_{11}N_2Br = C_6H_4Br \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und 4-Brom-anilin (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3335). — Blättchen (aus Alkohol). F: 99°. Schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

$\alpha$ -[2.4-Dibrom-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-2.4-dibrom-anilin  $C_{14}H_9Br_2N_2 = C_6H_3Br_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Versetzen der alkoh. Lösung des  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitrils mit Brom bis zur Gelbfärbung (TIEMANN, PRIEST, B. 15, 2032). Neben [2.4-Dibrom-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 658) beim Behandeln von  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril mit Brom in Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat bis zur Gelbfärbung (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3334). — Hellgelbe Rhomboeder (aus Alkohol). F: 92°; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, wenig löslich in Ligroin (T., P.). — Wird von kalter konzentrierter Schwefelsäure nicht verseift; beim Erwärmen damit werden Benzaldehyd und 2.4-Dibrom-anilin erhalten (T., P.).

$\alpha$ -[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-3-nitro-anilin  $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus 3-Nitro-anilin und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) mit etwas Alkohol oder Aceton im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3337). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 109°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin; sonst leicht löslich. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton [3-Nitro-phenylimino]-phenylessigsäure-nitril (Bd. XII, S. 710). Durch Verseifung mit konz. Schwefelsäure entsteht  $\alpha$ -[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-amid (S. 464).

$\alpha$ -[4-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-4-nitro-anilin  $C_{14}H_{11}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Man läßt N-Benzal-4-nitro-anilin (Bd. XII, S. 717) mit überschüssiger, fast wasserfreier Blausäure stehen (ROHDE, B. 25, 2054). Aus 4-Nitro-anilin und Mandelsäure-nitril beim Erhitzen mit etwas Alkohol oder Aceton im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3338). — Krystalle F: 129° (R.), 128° (S., G.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, schwerer in Äther, schwer in Ligroin (R.).

$\alpha$ -Methylanilino-phenylessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt 5,35 g Methylanilin mit 6,08 g  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 452) 4 Stunden auf 100° (BISCHOFF, B. 30, 3178). — Nadelchen (aus Ligroin). F: 72°.

$\alpha$ -Methylanilino-phenylessigsäure-amid  $C_{15}H_{17}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Methylanilino-phenylessigsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure unter Kühlung (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3355). — Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 133°. Sehr wenig löslich in Wasser, Äther und Ligroin, schwer in Benzol, leicht in Alkohol. Ist gegen verseifende Mittel beständig.

$\alpha$ -[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylessigsäure-amid  $C_{15}H_{15}O_2N_2 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Methylanilino-phenylessigsäure-amid in Eisessig mit Nitrit und Salzsäure unter Kühlung (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3355). — Grüne Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich heftig beim Erhitzen auf 185–186°. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Eisessig und Alkohol.



$\alpha$ -[N-Methyl-4-nitro-anilino]-phenylelessigsäure-amid  $C_{15}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man gibt zu der Lösung von 10 g  $\alpha$ -Methylanilino-phenylelessigsäure-amid in Eisessig zunächst 10 cem konz. Schwefelsäure, kühlt stark ab, versetzt allmählich unter Schütteln mit einem Gemisch von 5 g konz. Schwefelsäure und 2,8 g konz. Salpetersäure, läßt noch  $\frac{1}{2}$  Stunde in der Kälte stehen und gießt in Eiswasser (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3357). — Hellgelbe Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $210^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Ammoniumchlorid ein Hydroxylaminderivat, das durch Oxydation mit Dichromat und Essigsäure in  $\alpha$ -[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylelessigsäure-amid übergeht.

$\alpha$ -[N-Methyl-2,4-dinitro-anilino]-phenylelessigsäure-amid  $C_{15}H_{11}O_5N_4 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. gelindem Erwärmen von  $\alpha$ -Methylanilino-phenylelessigsäure-amid in Eisessig mit 2 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure auf dem Wasserbade (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3357). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $170$ – $172^\circ$ .

$\alpha$ -Methylanilino-phenylelessigsäure-nitril, Methyl- $[\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin  $C_{15}H_{13}N_2 = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Kondensation von Methylanilin mit Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) bei Gegenwart von Alkohol (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3352). Man behandelt das aus Benzaldehyd, Natriumdisulfidlösung und Methylanilin entstehende Produkt mit Kaliumcyanid in wäßr. Lösung (KNOEVENAGEL, KLUCKE, B. 37, 4085). — Blättchen (aus absol. Alkohol). F:  $67^\circ$  (S., G.),  $63$ – $64^\circ$  (KN., KL.). Unlöslich in Wasser, sonst sehr leicht löslich (S., G.).

$\alpha$ -[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylelessigsäure-nitril, N-Methyl-N- $[\alpha$ -cyan-benzyl]-4-nitroso-anilin  $C_{15}H_{13}ON_3 = ON \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit und konz. Salzsäure auf  $\alpha$ -Methylanilino-phenylelessigsäure-nitril in Eisessig unter Eiskühlung (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3353). — Grünlich-gelbe Blätter. Zersetzt sich bei  $83^\circ$ , ohne zu schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Chloroform, Aceton, löslich in Alkohol und Benzol.

$\alpha$ -[N-Methyl-4-nitro-anilino]-phenylelessigsäure-nitril, N-Methyl-N- $[\alpha$ -cyan-benzyl]-4-nitro-anilin  $C_{15}H_{13}O_2N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -Methylanilino-phenylelessigsäure-nitril und konz. Salpetersäure in Eisessig (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3354). — Schwach gelbliche Prismen (aus verd. Alkohol). F:  $127^\circ$ .

$\alpha$ -Äthylanilino-phenylelessigsäure-äthylester  $C_{18}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt 6,05 g Äthylanilin und 6,08 g  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 452) 4 Stunden auf  $100^\circ$  (BISCHOFF, B. 30, 3179). — Viereckige Tafeln. F:  $38,9^\circ$  bis  $39,5^\circ$ .

$\alpha$ -Äthylanilino-phenylelessigsäure-amid  $C_{15}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man erhitzt molekulare Mengen von Äthylanilin und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) in Gegenwart von etwas Alkohol im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  und verseift das erhaltene flüssige Kondensationsprodukt mit stark gekühlter konz. Schwefelsäure (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3358). — F:  $135^\circ$ . Läßt sich nicht zu der entsprechenden Säure verseifen.

$\alpha$ -o-Toluidino-phenylelessigsäure  $C_{15}H_{15}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure und o-Toluidin (STÖCKENIUS, J. 1878, 781). Bei 12-stdg. Erhitzen von  $\alpha$ -o-Toluidino-phenylelessigsäure-amid mit konz. Salzsäure (BUCHERER, GROLÉE, B. 39, 995). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei  $142$ – $144^\circ$ ; fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther (St.).

$\alpha$ -[4-Nitro-2-methyl-anilino]-phenylelessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{19}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure-äthylester und 4-Nitro-2-methyl-anilin (Bd. XII, S. 846) (BISCHOFF, B. 30, 2771). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $118,3^\circ$ .

$\alpha$ -o-Toluidino-phenylelessigsäure-amid  $C_{15}H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Verseifen des entsprechenden Nitrils (BUCHERER, GROLÉE, B. 39, 995). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $125$ – $126^\circ$ . Löslich in Äther, weniger in Alkohol und Ligroin.

$\alpha$ -o-Toluidino-phenylelessigsäure-nitril,  $[\alpha$ -Cyan-benzyl]-o-toluidin  $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Man erhitzt Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und o-Toluidin in alkoh. Lösung im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (SACHS, B. 34, 502). Aus salzsaurem o-Toluidin, Cyankalium und Benzaldehyd in Äther (BUCHERER, GROLÉE, B. 39, 995). Man gibt zu in Wasser suspendiertem o-Toluidin Benzaldehydnatriumdisulfidlösung und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid um (BUCHERER, SCHWALBE, B. 39, 2811). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $72$ – $73^\circ$ ; löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin (B., G.).

$\alpha$ -m-Toluidino-phenylelessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{19}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus m-Toluidin und  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure-äthylester (BISCHOFF, B. 30, 2468). — Nadelchen (aus Ligroin). F:  $109^\circ$ .

$\alpha$ -m-Toluidino-phenylelessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-m-toluidin  $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Erhitzen molekularer Mengen Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und m-Toluidin (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3332). — Blättchen (aus Ligroin). F: 97°.

$\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure  $C_{15}H_{14}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure mit p-Toluidin und Alkohol (STRÖCKENIUS, J. 1878, 780). Beim Erhitzen der beiden stereoisomeren  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-benzalamide (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (v. MILLER, PLÖCHL, B. 29, 1739). Beim Erhitzen von  $\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 654) mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100° (v. M., P., B. 29, 1739). — Krystalle (aus alkoholhaltiger, starker Essigsäure). Schmilzt bei 178—182° unter Zersetzung (v. M., P.). Unlöslich in Wasser, nicht ganz leicht löslich in Alkohol (Str.).

$\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{18}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus p-Toluidin und  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure-äthylester (BISCHOFF, B. 30, 2472). — Nadelchen (aus einem Gemisch von Äther und Ligroin). F: 89—90° (STRÖCKENIUS, J. 1878, 781), 85—86° (B.).

$\alpha$ -[2-Nitro-4-methyl-anilino]-phenylelessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{18}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure-äthylester und 2-Nitro-4-methyl-anilin (Bd. XII, S. 1000) (BISCHOFF, B. 30, 2772). — Gelbrote Krystallwarzen (aus Äther und Ligroin). F: 106°.

$\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-amid  $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Verseifen des  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-nitrils (BUCHNER, GROLE, B. 39, 997). — Blättchen (aus Alkohol durch Wasser). F: 113—114°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, unlöslich in Ligroin.

$\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-benzamid  $C_{21}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N \cdot CH \cdot C_6H_5$ . B. Entsteht in zwei stereoisomeren Formen neben  $\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 654) bei 30-stdg. Kochen von 100 g Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910), gelöst in 1 l Alkohol, mit 50 g Kaliumcyanid; man gießt die Lösung in viel Wasser, wäscht den nach einiger Zeit abfiltrierten Niederschlag mit Alkohol. Äther und kocht ihn mit Benzol aus, wobei die niedrigerschmelzende Form gelöst wird; zur Gewinnung der höherschmelzenden Form wird der in Benzol ungelöste Teil des Reaktionsproduktes mit Alkohol und dann mit Äther auskocht und schließlich aus Isoamylalkohol umkrystallisiert (v. MILLER, PLÖCHL, B. 29, 1734). Die höherschmelzende Form wird neben geringen Mengen der niedrigerschmelzenden Form, neben Desyl-p-toluidin (S. 103) und anderen Produkten erhalten, wenn man die Lösung von 100 g Benzal-p-toluidin und 54 g Benzaldehyd in 1 l 80%igem Alkohol mit 50 g Kaliumcyanid 20 Minuten kocht; läßt man dann über Nacht stehen, so hat sich nach dieser Zeit nur die höherschmelzende Form als Kaliumsalz ausgeschieden (v. MILLER, PLÖCHL, B. 29, 1736). Die beiden stereoisomeren Formen entstehen auch bei 1½-stdg. Kochen von 11 g  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-nitril mit 5 g Benzaldehyd und 2 g KOH, gelöst in 100 g 80%igem Alkohol (v. M., P., B. 29, 1737).

a) Höherschmelzende Form: Nadelchen (aus Isoamylalkohol); gibt auch bei längerem Trocknen bei 120° den anhaftenden Isoamylalkohol nicht vollständig ab (v. M., P.). F: 261°; unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in heißer starker Essigsäure, in heißem Anilin, Isoamylalkohol, leicht in siedendem Nitrobenzol; schwer löslich in alkoh. Kali (v. M., P.). Gibt mit Brom eine sehr unbeständige Verbindung (v. M., P.). Geht beim Kochen mit alkoh. Kalilauge oder mit alkoh. Kaliumcyanid teilweise in die niedrigerschmelzende Form über (v. M., P.). Zerfällt beim Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 120° in Benzaldehyd, Ammoniak und  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure (v. M., P.).

b) Niedrigerschmelzende Form. Prismen (aus Alkohol). F: 197°; leicht löslich in heißem Benzol, Chloroform, löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in alkoh. Kali (v. M., P.). Absorbiert schon in der Kälte Brom und gibt damit eine Verbindung, die sich schon beim Liegen an der Luft unter Abgabe von Brom zersetzt (v. M., P.). Geht beim Kochen mit alkoh. Kali teilweise, beim Kochen mit Kaliumcyanid und Alkohol fast vollständig, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 120° quantitativ in die höherschmelzende Form über (v. M., P.). Zerfällt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure am Rückflußkühler in Benzaldehyd, Ammoniak und  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure (v. M., P.).

$\alpha$ -p-Toluidino-phenylelessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-p-toluidin  $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus salzsaurem p-Toluidin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Äther (BUCHNER, GROLE, B. 39, 996). Man gibt zu in Wasser suspendiertem p-Toluidin Benzaldehydnatriumsulfatlösung und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid bei 50° um (BUCHNER, SCHWALBE, B. 39, 2811). Beim Erhitzen molekularer Mengen von Mandelsäure-nitril und p-Toluidin (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3332). Aus äquimolekularen Mengen Mandelsäure-nitril und p-Toluidin in alkoh. Lösung in Gegenwart von

etwas Kaliumcyanid bei 50–60° (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* 37, 4079). — Tafeln oder Blättchen (aus Alkohol). F: 109° (K., SCHL.; B., SCHW.), 110° (SA., GO.). Unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol, sehr leicht löslich in siedendem Alkohol (K., SCHL.). — Zersetzt sich bei längerem Erhitzen auf 90–100° unter Abspaltung von Blausäure (SA., GO.).

$\alpha$ -Phenylbenzylamino-phenylelessigsäure-nitril,  $\alpha$ -Benzylanilino-phenylelessigsäure-nitril, Benzyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin  $C_{15}H_{13}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus Benzylanilin (Bd. XII, S. 1023) und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) (SACHS, GOLDMANN, *B.* 35, 3358). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134°.

$\alpha$ -[asymm.-m-Xylidino]-phenylelessigsäure-äthylester  $C_{15}H_{11}O_2N = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 2,4-Dimethyl-anilin (Bd. XII, S. 1111) und  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 452) (BISCHOFF, *B.* 30, 2477). — Stäbchen. F: 90,5°.

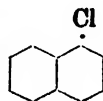
$\alpha$ -[ $\alpha$ -Naphthylamino]-phenylelessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]- $\alpha$ -naphthylamin  $C_{18}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen Mandelsäure-nitril und  $\alpha$ -Naphthylamin (SACHS, GOLDMANN, *B.* 35, 3333). Durch Erwärmen äquimolekularer Mengen Mandelsäure-nitril und  $\alpha$ -Naphthylamin in alkoh. Lösung in Gegenwart von Kaliumcyanid auf 50–60° (KNOEVENAGEL, SCHLEUSSNER, *B.* 37, 4080). Aus Benzal- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1227) und wäßr. Blausäure bei 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* 1905 I, 316). — Blättchen (aus Alkohol). F: 113° (S., G.), 116–117° (B. A. S. F.). Leicht löslich; färbt sich in alkoh. Lösung mit Chloranil blau (S., G.). Beim Erhitzen mit MICHELSchem Keton (S. 89) und Phosphoroxychlorid entsteht ein blauer Farbstoff der Diphenylnaphthylmethanreihe (MARON, D. R. P. 144536; *C.* 1903 II, 779).

$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-phenylelessigsäure  $C_{18}H_{15}O_2N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Verseifen des entsprechenden Amids (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* 39, 1010). — Pulver (aus Benzol). F: 175–176°. Färbt sich an der Luft hellrosa.

$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-phenylelessigsäure-amid  $C_{18}H_{15}ON_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus  $\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-phenylelessigsäure-nitril in 80%iger Schwefelsäure durch Hinzufügen von konz. Schwefelsäure (BUCHERER, GROLÉE, *B.* 39, 1010). — Pulver (aus Benzol + Ligroin). F: 158–159°.

$\alpha$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]-phenylelessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]- $\beta$ -naphthylamin  $C_{18}H_{14}N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus salzsaurem  $\beta$ -Naphthylamin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, *B.* 39, 1009). Man erwärmt eine alkoh. Lösung von  $\beta$ -Naphthylamin mit Benzaldehydnatriumdisulfidlösung auf 50–60° und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid in Wasser bei 40° um (B., SCHWALBE, *B.* 39, 2812). Aus molekularen Mengen  $\beta$ -Naphthylamin und Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) in wenig Alkohol im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, *B.* 35, 3326, 3333). Aus Benzal- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) und wäßr. Blausäure bei 100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; *C.* 1905 I, 316). — Blättchen (aus Alkohol oder Ligroin). F: 119° (B., SCHL.), 119–120° (SA., GO.).

$\alpha$ -{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-phenylelessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-1-chlor-naphthylamin-(2)  $C_{19}H_{13}N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus N-Benzal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und Blausäure (MORGAN, *Soc.* 77, 1217). — Schuppen. F: 76–77°.



$\alpha$ -{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-phenylelessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-1-brom-naphthylamin-(2)  $C_{19}H_{13}N_2Br = C_{10}H_7Br \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus N-Benzal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1310) und Blausäure (M., *Soc.* 77, 1216). — Blättchen. F: 92°.

$\alpha$ -o-Anisidino-phenylelessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-o-anisidin  $C_{15}H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Man verrührt o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) mit Benzaldehydnatriumdisulfidlösung bei 50° und setzt das erhaltene Natriumsalz mit Kaliumcyanid bei 70° um (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* 39, 2811). — Prismen (aus Benzol). F: 73°. Leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, schwer in Ligroin und Alkohol.

$\alpha$ -p-Anisidino-phenylelessigsäure  $C_{15}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch anhaltendes Kochen des entsprechenden Amids (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (v. MILLER, FLÖGEL, SCHERZ, *B.* 31, 2706). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 184° unter Zersetzung. Leicht veränderlich.

$\alpha$ -[4-Oxy-anilino]-phenylelessigsäure-amid  $C_{14}H_{11}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Beim Verseifen des entsprechenden Nitrils (S. 469) (BUCHERER, GROLÉE, *B.* 39, 999). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 142°. Schwer löslich in Äther und heißem Benzol, unlöslich in Ligroin. Färbt sich an der Luft rasch braun.

$\alpha$ -p-Anisidino-phenylessigsäure-amid  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das entsprechende Nitril (s. u.) (v. MILLER, PLÖCHL, SCHETZ, B. 31, 2706). — Platten (aus Alkohol). F: 120°.

$\alpha$ -p-Anisidino-phenylessigsäure-benzalamid  $C_{12}H_{10}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N : CH \cdot C_6H_5$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Bei der Einw. alkoh. Kalilauge auf molekulare Mengen von  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylessigsäure-nitril und Benzaldehyd (v. MILLER, PLÖCHL, SCHETZ, B. 31, 2707). Eine weitere Bildung s. unten bei der niedrigerschmelzenden Form. — Krystalle (aus Alkohol). F: 222°. Wird beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Ammoniak und  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylessigsäure gespalten.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. Neben der höherschmelzenden Form und  $\beta$ -p-Anisidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 655) beim Kochen von Benzal-p-anisidin (Bd. XIII, S. 453) in Alkohol mit Benzaldehyd und einer wäsr. Lösung von Kaliumcyanid (v. MILLER, PLÖCHL, SCHETZ, B. 31, 2707). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 193°. Wird beim Kochen mit Salzsäure in Benzaldehyd, Ammoniak und  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylessigsäure gespalten.

$\alpha$ -[4-Oxy-anilino]-phenylessigsäure-nitril, 4-[ $\alpha$ -Cyan-benzylamino]-phenol  $C_{14}H_{11}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus salzsaurem 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427), Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉ, B. 39, 999). Aus 4-Amino-phenol, Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und wasserfreiem Aceton im geschlossenen Rohr bei 100° (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3347). — Nadeln (aus Äther + Ligroin). Schmilzt nach B., Gr. bei 113—114°. Spaltet nach S., Go. schon beim Erwärmen auf 50—60° allmählich Blausäure ab und zeigt dann unscharf (175—180°) den Schmelzpunkt des 4-Benzal-amino-phenols (182—183°). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Pyridin, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (B., Gr.). Löslich in kalten verdünnten Alkalien; beim geringsten Erwärmen dieser Lösungen tritt Zersetzung ein (S., Go.). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Aceton entsteht 4-[ $\alpha$ -Cyan-benzylamino]-phenol (Bd. XIII, S. 496) (S., Go.).

$\alpha$ -p-Anisidino-phenylessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-p-anisidin  $C_{12}H_{11}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus salzsaurem p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435), Cyankalium und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉ, B. 39, 1000). Durch Zutropfen von Blausäure zu in Äther gelöstem Benzal-p-anisidin (Bd. XIII, S. 453) unter Eiskühlung (v. MILLER, PLÖCHL, SCHETZ, B. 31, 2706). — Nadeln (aus absol. Alkohol durch Wasser oder Ligroin). F: 85° (v. M., P., SCH.). Löslich in Äther, Aceton und Pyridin (B., G.). Empfindlich gegen Temperaturerhöhungen (B., G.). Geht bei langsamem Erhitzen anscheinend in Benzal-p-anisidin über (B., G.).

$\alpha$ -p-Phenetidin-phenylessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-p-phenetidin  $C_{14}H_{13}ON_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus gleichen Gewichtsteilen p-Phenetidin und Mandelsäure-nitril in Aceton (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3347). — Gelbliche rhombenförmige Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 85°. Unlöslich in Wasser.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Amino-benzylamino]-phenylessigsäure,  $\alpha'$ -Amino-dibenzylamin- $\alpha$ -carbon-säure  $C_{17}H_{15}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das salzsaure Salz eines lactamartigen Anhydrides dieser Säure [Nadeln; leicht löslich in Wasser, Alkohol] entsteht, wenn man eine äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 1 Mol.-Gew. Cyanwasserstoff versetzt, in die Lösung Chlorwasserstoff einleitet und den gefällten Niederschlag mit konz. Salzsäure behandelt; man erhält die Säure durch Zerlegung des salzsauren Salzes des Anhydrids in wäsr. Lösung mit Ammoniak (PLÖCHL, B. 14, 1139). — Nadeln (aus Alkohol). F: 120°. Kaum löslich in Wasser, aber ziemlich leicht in Alkohol. Verliert schon über Schwefelsäure viel Wasser und liefert bei 100° das Anhydrid zurück.

Hydrobenzamid-bis-hydrocyanid  $C_{12}H_{12}N_4 = C_6H_5 \cdot CH[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$ . B. Beim Eintragen von Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in etwas mehr als 2 Mol.-Gew. abgekühlte, wasserfreie Blausäure (PLÖCHL, B. 13, 2119). — Gelbliche krystallinische Masse. F: 55°. Unlöslich in reinem Wasser, etwas löslich in blausäurehaltigem; leicht löslich in Alkohol und Äther. — Zerfällt beim Behandeln mit Salzsäure in Benzaldehyd und  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-nitril bzw.  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure. —  $C_{12}H_{12}N_4 + 2HCl$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die trockne, ätherische Lösung von Hydrobenzamid-bis-hydrocyanid (P.). Krystallinisch. Zerfällt in Berührung mit Wasser in Salzsäure und Hydrobenzamid-bis-hydrocyanid und dann weiter in Benzaldehyd und salzsaures  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-nitril.

$\alpha$ -Benzalamino-phenylessigsäure-nitril (Benzoylazotid, Hydrocyanbenzid)  $C_{12}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Entsteht neben mehreren anderen Produkten, wenn blausäurehaltiges Bittermandelöl einige Wochen mit konzentriertem wäsr. Ammoniak

stehen bleibt (LAURENT, *Berzelius' Jahresber.* 18, 353) oder rascher, wenn man rohes Bittermandelöl mit trockenem Ammoniakgas bei  $100^\circ$  sättigt und dann Äther und Alkohol zugibt (LAURENT, GERHARDT, *J.* 1850, 487). Neben anderen Produkten beim Einleiten von Ammoniakgas in mit Alkohol versetztes rohes Bittermandelöl (ROBSON, *A.* 81, 127). Durch Einleiten der Dämpfe von Ammoniumcyanid — entwickelt durch Erhitzen von Kaliumferrocyanid mit Salmiak — in ein Gemisch von Alkohol und Benzaldehyd (SNAPE, BROOKE, *Soc.* 71, 529). Aus Benzaldehyd und  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure-nitril (PLÖCHL, *B.* 14, 1143). Entsteht auch, wenn man Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit Alkohol übergießt, dann Blausäure und zuletzt etwas Salzsäure hinzufügt (REINECKE, BEILSTEIN, *A.* 186, 173; vgl. P.). — Krystallkörner (aus siedendem Alkohol). Erweicht bei  $198^\circ$  und ist bei  $202^\circ$  geschmolzen (SN., BR., *Soc.* 71, 529). Unlöslich in Wasser, löslich in 350–400 Tln. kochendem Alkohol (L.). — Beim Erhitzen auf  $215^\circ$  entstehen Tetraphenylpyrazin (Syst. No. 3497), Lophin (Syst. No. 3492) und Isoamarin (Syst. No. 3491) (SN., BR., *Soc.* 75, 208). Zerfällt bei anhaltendem Kochen mit verd. Salzsäure in Benzaldehyd und  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure (P.).

$\alpha$ -Formamino-phenylelessigsäure  $C_8H_9O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der inaktiven  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure und 98,5%iger Ameisensäure auf dem Wasserbade (E. FISCHER, WEICHHOLD, *B.* 41, 1287). — Krystalle (aus Wasser). Sintert bei  $176,5^\circ$ . Schmilzt beim raschen Erhitzen gegen  $180^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung und Gelbfärbung. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton, schwerer in Essigester, Benzol und Äther. — Gibt mit Cinchonin in heißer wäßriger Lösung das Cinchoninsalz der Formyl- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure; die aus den Mutterlaugen dieses Salzes in Freiheit gesetzte Säure liefert dann mit Chinin das Salz der entsprechenden d-Säure.

$\alpha$ -Benzamino-phenylelessigsäure,  $\alpha$ -Phenyl-hippursäure  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure und Benzoylchlorid in alkal. Lösung bei  $50^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 55026; *Frdl.* 2, 529). Der Äthylester entsteht beim Schütteln von salzsaurem  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure-äthylester mit Benzoylchlorid und überschüssigem Kali; man verseift durch Kalilauge (KOSSEL, *B.* 24, 4151). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $174^\circ$  (K.),  $175,5^\circ$  (B. & Co.). Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther (K.). 1 Tl. löst sich in 686,8 Tln. Wasser von  $17^\circ$  (E. BAUM, *B.* 37, 2961). — Liefert mit Phenol in Gegenwart von  $POCl_3$  bei einer  $100^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur  $\alpha$ -Phenyl-hippursäure-phenylester (BAYER & Co., D. R. P. 55027; *Frdl.* 2, 529; vgl. WEISS, *B.* 26, 1699), oberhalb  $100^\circ$  dessen Anhydroderivat  $C_{21}H_{15}O_2N$  (s. u.) (W., *B.* 26, 1699; *H.* 20, 411).

Äthylester  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F:  $84^\circ$  (KOSSEL, *B.* 24, 4151).

Phenylester  $C_{21}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Phenyl-hippursäure, Phenol und Phosphoroxychlorid bei einer  $100^\circ$  nicht übersteigenden Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 55027; *Frdl.* 2, 529; vgl. WEISS, *B.* 26, 1699). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $131^\circ$  (B. & Co.). Liefert mit  $POCl_3$  das Anhydrid  $C_{21}H_{15}O_2N$  (s. u.) (W., *B.* 26, 1699, 2642).

Anhydro-[ $\alpha$ -phenyl-hippursäure-phenylester]  $C_{21}H_{15}O_2N =$   

$$C_6H_5 \cdot O \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot C_6H_5 \cdot \text{N} \cdot \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CO} \cdot C_6H_5$$
 (vgl. ERLÉNMEYER jun., *A.* 337, 265). *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Phenyl-hippursäure mit Phenol und Phosphoroxychlorid auf über  $100^\circ$  (WEISS, *B.* 26, 1699; *H.* 20, 411). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Phenyl-hippursäure-phenylester mit Phosphoroxychlorid (W., *B.* 26, 1699, 2642). — Nadeln. F:  $101^\circ$ ; unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig (W.). — Wird von wäßr. Alkali nicht angegriffen (W.). Salzsäure spaltet in Phenol und  $\alpha$ -Phenyl-hippursäure (W.).

$\alpha$ -[2-Carboxy-benzamino]-phenylelessigsäure, N-[ $\alpha$ -Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure  $C_{15}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen des Methyl-esters der  $\alpha$ -Phthalimido-phenylelessigsäure (Syst. No. 3214) mit einer wasserhaltigen methylalkoholischen Natriummethylatlösung (ULRICH, *B.* 37, 1689). — Nadelbüschel. Sintert bei  $159^\circ$ . Schmilzt bei  $162$ – $163^\circ$  unter Schäumen. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht  $\alpha$ -Phthalimido-phenylelessigsäure.

$\alpha$ -Carbomethoxyamino-phenylelessigsäure  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 10 g  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure, 66,2 ccm n-Natronlauge, 7,5 g Chlorameisensäure-methylester und 3,5 g Soda (LEUCHS, GEIGER, *B.* 41, 1722). — Nadeln (aus Benzol). F:  $87$ – $88^\circ$ . Leicht löslich in Äther, Aceton, Alkohol, Essigester, Chloroform, ziemlich löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in Petroläther.

$\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylelessigsäure  $C_{11}H_{13}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Verseifen des  $\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylelessigsäure-äthylesters (S. 471) mit Alkali



(KOSSEL, *B.* 24, 4154; LEHMANN, *B.* 24, 373). — Krystallwarzen (aus Äther + Ligroin). Sintert bei 115°, schmilzt bei 119–120° (korr.) (L.). Unlöslich in Ligroin (K.).

$\alpha$ -Ureido-phenylessigsäure, C-Phenyl-hydantoin  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Aufkochen von 5-Phenyl-hydantoin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3591) mit Barytwasser (PINNER, *B.* 21, 2326). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 178°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem.

$\alpha$ -[ $\omega$ -Äthyl-ureido]-phenylessigsäure  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus der Verbindung  $\text{OC} \begin{array}{c} \text{NH} \\ \diagup \end{array} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array} \text{OC} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CO} \end{array} \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3774) beim Erhitzen mit Bariumhydroxyd und Wasser im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade (PINNER, *A.* 350, 137). — Prismen. F: 133–135° (Zers.). —  $\text{AgC}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2$ . Krystalle (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

$\alpha$ -[ $\omega$ -1-Menthyl-ureido]-phenylessigsäure  $\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_{19} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch 12–15-stdg. Schütteln von 5 g dl- $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure, mit 6 g [1-Menthyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 25) und 33,3 ccm n-Natronlauge (VALLEN, *A. ch.* [8] 15, 417). — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 161°. Löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D$ : –69,23° (in 95%igem Alkohol;  $c = 0,7702$ ).

$\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-phenylessigsäure  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-phenylessigsäure-äthylester (s. u.) mit Kalilauge (KOSSEL, *B.* 24, 4153). — F: 154°.

$\alpha$ -Guanidino-phenylessigsäure  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{NH}) \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure mittels einer wäßr. Guanidinlösung bei 80° (RAMSAY, *B.* 41, 4392). — Amorphe Körner (aus der heißen salzsauren Lösung durch heißes Ammoniak). Zersetzt sich bei 260°. Leicht löslich in Alkalien und konz. Säuren. —  $2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 + \text{HCl}$ . Viereckige Körner (aus Wasser). Bräunt sich gegen 250°, schmilzt gegen 255–258° (korr.) unter Zersetzung. —  $2\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_3 + \text{HNO}_3$ . Rechtwinklige Prismen (aus Wasser). Bräunt sich gegen 215°, zersetzt sich gegen 220–226° (korr.).

$\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-äthylester  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus 2 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-äthylester, gelöst in Äther, und 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureäthylester (KOSSEL, *B.* 24, 4153). Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende alkoholische Lösung des [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-urethans (S. 472) (LEHMANN, *B.* 24, 373). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 54° (K.), 55° (L.).

$\alpha$ -Ureido-phenylessigsäure-äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus salzsaurem  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-äthylester und Kaliumcyanat (KOSSEL, *B.* 24, 4150). — Krystallmasse. F: 139–140°. Leicht löslich in heißem Wasser, in Alkohol und Äther.

$\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-phenylessigsäure-äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-äthylester und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in absol. Äther (KOSSEL, *B.* 24, 4153). — Krystallpulver. F: 165°. Löslich in heißem Alkohol, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther.

$\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-phenylessigsäure-äthylester  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CS} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Aus  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-äthylester, gelöst in Äther, und Phenylsenfö (KOSSEL, *B.* 24, 4151). — Krystalle. F: 162°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Wasser und Äther.

$\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amid  $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}_2\text{C} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch 24-stdg. Einw. von 125 ccm rauchender Salzsäure auf 5 g [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-urethan (S. 472) (LEHMANN, *B.* 24, 371). — Vierseitige Prismen (aus Alkohol). F: 206–207° (korr.). Sehr wenig löslich oder unlöslich, außer in siedendem Alkohol. — Geht durch Erwärmen mit Alkali in 5-Phenyl-hydantoin  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{HC} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CO}$  (Syst. No. 3591) über.

$\alpha$ -Ureido-phenylessigsäure-amid  $\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . *B.* Durch Eintragen von  $\alpha$ -Ureido-phenylessigsäure-nitril (S. 472) in 10 Tle. gekühlte konz. Schwefelsäure; man gießt nach 6 Stunden in Eiswasser und neutralisiert unter Vermeiden von Erwärmung mit Ammoniak (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 697). — Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 223°, dabei in Ammoniak und 5-Phenyl-hydantoin zerfallend. Leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol, etwas schwerer in Äther und Benzol. — Zerfällt beim Kochen mit Säure in Ammoniak und 5-Phenyl-hydantoin. Mit verd. Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Ureido-phenylessigsäure (s. o.), während bei längerem Kochen mit alkoh. Kali teilweise Umwandlung in  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure erfolgt.



$\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-urethan  $C_{11}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch 2-stdg. Erwärmen von 21 g Urethan (Bd. III, S. 22), 30 g Mandelsäure-nitril und 45 g Zinkchlorid (LEHMANN, B. 34, 370). — Nadelchen (aus Petroläther oder verdünntem Alkohol). F: 83°. Unlöslich in kaltem Äther und kaltem Wasser, leicht löslich in Chloroform und heißem Alkohol.

$\alpha$ -Ureido-phenylessigsäure-nitril, [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-harnstoff  $C_8H_9ON_3 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Bei 5–7-stdg. Erwärmen von 60 g Harnstoff mit 145 g Mandelsäure-nitril auf 100° (PINNER, LIFSCHITZ, B. 20, 2355; P., B. 21, 2321). — Prismen (aus Alkohol). Erweicht bei 170° und schmilzt bei 178° unter Zersetzung [Schmelzpunkt des 5-Phenyl-hydantoin]. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol. — Wandelt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure in 5-Phenyl-hydantoin (Syst. No. 3591) um.

$\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim  $C_{11}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot OH$  bzw.  $C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(NH_2) : N \cdot OH$ . B. Durch Einw. von salzsaurem Hydroxylamin auf  $\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-nitril (s. o.) in Natriumalkoholatlösung (LEHMANN, B. 34, 374). — Prismen (aus Wasser). F: 137° (korr.). Leicht löslich in warmem Alkohol, ziemlich schwer in siedendem Wasser, Äther und Benzol; unlöslich in kaltem verdünntem Alkali. — Reduziert FEHLINGSche Lösung auch beim Kochen nicht. Beim Kochen mit Alkali erfolgt Lösung unter Abspaltung von Hydroxylamin. Wird von siedender Ammoniaklösung oder konz. Salzsäure nicht zersetzt. — Hydrochlorid. Nadelchen. —  $C_{11}H_{15}O_3N_3 + HBr$ . Prismen (aus 50%iger Bromwasserstoffsäure).

Acetylderivat  $C_{13}H_{17}O_4N_2 = C_{11}H_{11}O_3N_2 \cdot CO \cdot CH_3$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim mit Essigsäureanhydrid (LEHMANN, B. 34, 376). — Krystallpulver. F: 165° (korr.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in heißem Wasser und Petroläther.

Carbamidsäurederivat  $C_{13}H_{15}O_4N_4$ . B. Bei der Einw. wäbr. Kaliumcyanatlösung auf die Lösung von  $\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim in Alkohol und Salzsäure (LEHMANN, B. 34, 376). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 163° (korr.) unter geringer Gasentwicklung. Schwach basisch. Unlöslich in Alkalien. — Hydrochlorid. Nadelchen. — Sulfat. Nadelchen. — Nitrat. Würfel.

Carbanilsäurederivat  $C_{13}H_{15}O_4N_4$ . B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen von  $\alpha$ -Carbäthoxyamino-phenylessigsäure-amidoxim mit Phenylisocyanat in Xylol (LEHMANN, B. 34, 377). — Krystallxylohaltige Nadelchen, die bei 100° zu einem weißen Pulver zerfallen und bei 183° unter Zersetzung schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform.

$\alpha$ -[Carboxymethyl-amino]-phenylessigsäure, C-Phenyl-iminodiessigsäure  $C_{10}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-glycin-äthylester (s. u.) mit 20%iger Salzsäure (STADNIKOW, ZK. 40, 1640; B. 41, 4364). — Nadeln (aus Wasser). F: 220° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $Cu_{10}H_9O_4N + 3H_2O$ . Blaue Krystalle. —  $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$ . Blättchen. Zersetzt sich bei 220–222°. Wird schon beim Behandeln mit kaltem Wasser hydrolysiert.

Dimethylester  $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Dickes Öl.  $Kp_{17}$ : 220–221°;  $D_4^{20}$ : 1,1705;  $D_4^{25}$ : 1,1622.  $n_D^{20}$ : 1,5111 (St., ZK. 41, 914; C. 1909 II, 1989).

Diäthylester  $C_{14}H_{19}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Dicke Flüssigkeit von honigartigem Geruch.  $Kp_{17}$ : 195–196°;  $D_4^{20}$ : 1,1059; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther;  $n_D^{20}$ : 1,4976 (STADNIKOW, B. 41, 4365; ZK. 40, 1641; 41, 915; C. 1909 I, 370; II, 1989).

Äthylester-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-aminoessigsäure-äthylester, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-glycin-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei 7-tägigem Stehen von salzsaurem Glycinäthylester, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Äther in Gegenwart von etwas Wasser im direkten Sonnenlicht (STADNIKOW, B. 41, 4364; ZK. 40, 1639). —  $C_{13}H_{15}O_3N_2 + HCl$ . Krystalle. Zersetzt sich bei 82°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in kalter 20%iger Salzsäure. Gibt beim Kochen mit 20%iger Salzsäure die C-Phenyl-iminodiessigsäure.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Carboxy-äthylamino]-phenylessigsäure, C-Methyl-C'-phenyl-iminodiessigsäure  $C_{11}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Neben  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure beim Erwärmen von salzsaurem  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester mit 20%iger Salzsäure auf dem Wasserbade (STADNIKOW, B. 41, 4366; ZK. 40, 1644). — Nadeln (aus Wasser). F: 210–213° (Zers.). Löslich in Wasser, sonst unlöslich. —  $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$ . Krystalle. F: 210–212° (Zers.). Löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther und Aceton.

**Diäthylester**  $C_{15}H_{21}O_4N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus C-Methyl-C'-phenyl-iminodiessigsäure und Äthylalkohol in Gegenwart von Chlorwasserstoff oder wenig Schwefelsäure (STADNIKOW, B. 41, 4368; ZK. 40, 1646; 41, 910; C. 1909 I, 370; II, 1989). — Dickes Öl.  $K_{15}$ : 182—183°.  $D_4^{15}$ : 1,0811;  $D_4^{16}$ : 1,0730; unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther;  $n_D^{20}$ : 1,4899.

**Äthylester - nitril**,  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester  $C_{13}H_{15}O_3N_2 = NC \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Schütteln einer äther. Lösung von Acetaldehyd mit wäbr. Lösungen von salzsaurem  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-äthylester und Kaliumcyanid (STADNIKOW, B. 41, 4366; ZK. 40, 1643). —  $C_{13}H_{15}O_3N_2 + HCl$ . Krystalle. F: 160—161° (Zers.). Schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther und Wasser; unlöslich in 20%iger Salzsäure. Wird beim Stehen mit Wasser hydrolysiert. Liefert beim Erwärmen mit Salzsäure  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure, C-Methyl-C'-phenyl-iminodiessigsäure neben Blausäure und Acetaldehyd; die Quantität der sich vorzugsweise bildenden Produkte ist abhängig von der Art des Erhitzens.

$\alpha$ -[Bis-( $\alpha$ -carboxy-äthyl)-amino]-phenylessigsäure  $C_{14}H_{17}O_5N = [HO_2C \cdot CH(CH_3)]_2N \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Man schüttelt eine wäbr. Lösung von salzsaurem C,C'-Diphenyl-iminodiessigsäure-äthylester-nitril (s. u.) und Kaliumcyanid mit einer äther. Lösung von Acetaldehyd, fällt durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die äther. Lösung den salzsauren  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Cyan-äthylamino]-phenylessigsäure-äthylester (s. o.), behandelt diesen in gleicher Weise mit Kaliumcyanid und Acetaldehyd und kocht das Reaktionsprodukt mit Salzsäure (STADNIKOW, ZK. 41, 888; C. 1909 II, 1868). — Nadeln. Zersetzt sich bei 206—208°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, unlöslich in organischen Lösungsmitteln.

$\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure  $C_{15}H_{13}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung von  $\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-äthylester (s. u.) mit wäbr. Alkali (HENZE, B. 32, 3059). Aus  $\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-amid (s. u.) durch siedende konzentrierte Salzsäure (v. WALTHER, RAETZE, J. pr. [2] 65, 277). — Pulver (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 184—186° unter Zersetzung (v. W., R.; vgl. SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3336). — Silbersalz. Sehr unbeständig (v. W., R.).

$\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-äthylester  $C_{17}H_{17}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen von Anthranilsäure mit  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure-äthylester in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat (HENZE, B. 32, 3059). — Nadeln. F: 175—176°.

$\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-amid  $C_{15}H_{11}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-nitril durch Lösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure (v. WALTHER, RAETZE, J. pr. [2] 65, 277). — Gelbes Krystallpulver (aus Alkohol). F: 236°.

$\alpha$ -[2-Carboxy-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-anthranilsäure  $C_{17}H_{13}O_4N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ . B. Aus Anthranilsäure, Benzaldehyd und Kaliumcyanid in Äther (BUCHNER, D. R. P. 157710; C. 1905 I, 415) oder in Benzol (BUCHNER, GBOLÉE, B. 39, 989). Man verrührt anthranilsaures Natrium mit Benzaldehyd-natriumdisulfatlösung bei 65° und setzt das entstandene Natriumsalz mit Kaliumcyanid bei 80° um (BUCHNER, SCHWALBE, B. 39, 2812; BU., D. R. P. 157909; C. 1905 I, 477). Aus Benzalanthranilsäure (S. 334) und wäbrig-methylalkoholischer Blausäure bei 60—75° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; C. 1905 I, 316). Aus Mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 206) und Anthranilsäure beim Verschmelzen oder in Alkohol bei 100° (v. WALTHER, RAETZE, J. pr. [2] 65, 276). — Nadeln (aus wenig Alkohol). F: 175° (Bad. Anilin- u. Sodaf.). Schmilzt nicht ganz scharf bei 171° (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3336). Leicht zersetzlich; riecht in der Wärme nach Blausäure; der Schmelzpunkt sinkt bei wiederholtem Umkrystallisieren (SA., Go.). Ziemlich löslich in organischen Lösungsmitteln (v. W., R.), fast unlöslich in Wasser (SA., Go.). Löslich in Alkalien (v. W., R.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit blautichig-roter Farbe (SA., Go.). — Wird durch Kaliumpermanganat in Aceton völlig zerstört (SA., Go.). — Schmeckt bitter und kressenartig (SA., Go.).

$\alpha\alpha'$ -Imino-bis-phenylessigsäure-äthylester-nitril, C,C'-Diphenyl-iminodiessigsäure-äthylester-nitril  $C_{20}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CH(C_2H_5) \cdot NH \cdot CH(C_2H_5) \cdot CN$ . B. Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Kaliumcyanid und Benzaldehyd auf den salzsauren  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-äthylester in Äther in Gegenwart von wenig Wasser im direkten Sonnenlicht (STADNIKOW, ZK. 40, 1647; B. 41, 4368). — Krystalle. F: 43—45°. Unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in Benzol, Alkohol, Äther. —  $C_{20}H_{17}O_3N_2 + HCl$ . Krystallpulver (aus Wasser), Nadeln (aus Alkohol). F: 156—157°. Schwer löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther; unlöslich in 20%iger Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert. Wird beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure, Benzaldehyd und Blausäure gespalten.

**$\alpha,\alpha'$ -Phenylimino-bis-phenylelessigsäure, N.C.C'-Triphenyl-iminodiessigsäure**  $C_{22}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot N[CH(C_6H_5) \cdot CO_2H]_2$ . B. Durch Schmelzen von  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-äthylester (S. 463) mit  $ZnCl_2$  (HENZE, B. 32, 3056). Durch 2-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Brom-phenylelessigsäure und  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure (S. 463) mit Natriumacetat auf etwas über  $100^\circ$  (H.). — Pulver (aus Alkohol oder Äther + Petroläther), das sich an der Luft leicht grünlich färbt und durch Anziehung von Feuchtigkeit verschmiert.

**$\alpha$ -[4-Dimethylamino-anilino]-phenylelessigsäure-amid**  $C_{16}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Behandeln von  $\alpha$ -[4-Dimethylamino-anilino]-phenylelessigsäure-nitril mit konz. Schwefelsäure bei höchstens  $0^\circ$  (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3344). — Gelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). F:  $154-155^\circ$ . Unzersetzt löslich in kalten verdünnten Säuren. Beim längeren Kochen tritt Benzaldehydgeruch auf. Gibt in saurer Lösung mit Dimethylanilin und Eisenchlorid eine rote, rasch grün werdende Färbung, die beim Verdünnen in Blau umschlägt. Mit Schwefelwasserstoff und Eisenchlorid entsteht ein in konz. Lösung grüner, beim Verdünnen blauer, Wolle und Seide indigoblau anfärbender Farbstoff. Die salzsaure Lösung reduziert Goldchloridlösung momentan. Liefert beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure N.N-Dimethyl-N'-benzal-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 84).

**[N.N'-p-Phenyl-bis-( $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure)]-diamid**  $C_{22}H_{23}O_4N_4 = C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2]_2$ . B. Durch Verseifung des entsprechenden Dinitrils (s. u.) (BUCHERER, GROLÉE, B. 39, 1001). — F:  $200^\circ$  (unscharf).

**$\alpha$ -[4-Dimethylamino-anilino]-phenylelessigsäure-nitril, N.N-Dimethyl-N'-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-phenylendiamin**  $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus salzsaurem N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) und Mandelsäure-nitril in Gegenwart von Natriumäthylat bei  $100^\circ$  (SACHS, B. 34, 502; S., GOLDMANN, B. 35, 3343). — Orange gelbe Nadeln. F:  $106^\circ$  (S., G.). Im reinen und trocknen Zustand ziemlich haltbar (S., G.). Unverändert löslich in kalter verdünnter Salzsäure zu einer rötlichen Flüssigkeit, die mit Eisenchlorid eine violette, rasch verblassende Färbung gibt (S., G.). Chlorkalk erzeugt in essigsaurer Lösung die gleiche Färbung (S., G.). Oxydiert sich im feuchten Zustand rasch zum N.N-Dimethyl-N'-[ $\alpha$ -cyan-benzal]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 107) (S., G.).

**$\alpha$ -[4-Acetamino-anilino]-phenylelessigsäure-nitril, N'-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-N-acetyl-p-phenylendiamin**  $C_{16}H_{19}ON_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von N-Acetyl-p-phenylendiamin und Mandelsäure-nitril im geschlossenen Rohr (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3341). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $180^\circ$ . Schwer löslich in Alkohol und Ligroin, sonst leicht löslich.

**N.N'-p-Phenyl-bis-[ $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure-nitril], N.N'-Bis-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-phenylendiamin**  $C_{22}H_{23}N_4 = C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$ . B. Aus salzsaurem p-Phenylendiamin, Kaliumcyanid und Benzaldehyd in Benzol (BUCHERER, GROLÉE, B. 39, 1001). Durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. p-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Mandelsäure-nitril und Alkohol auf  $100^\circ$  unter oftmaligem Umschütteln (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3339). Man verrührt p-Phenylendiamin mit 2 Mol.-Gew. Benzaldehydnatriumdisulfitlösung bei  $40^\circ$  und setzt nach 8 Stunden das entstandene Produkt mit Kaliumcyanid bei  $80^\circ$  um (BUCHERER, SCHWALBE, B. 39, 2813). — Vierseitige Prismen. F:  $163^\circ$  (S., Go.). Färbt sich an der Luft gelb (S., Go.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Ligroin, sonst leicht bzw. sehr leicht löslich (S., Go.). — Färbt sich in Chloroformlösung durch Bromdampf intensiv violett (S., Go.). Liefert durch Oxydation mit Kaliumpermanganat N.N'-Bis-[ $\alpha$ -cyan-benzal]-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 108) (S., Go.).

**N-Methyl-N-[ $\alpha$ -aminoformyl-benzyl]-N'-[4-nitro- $\alpha$ -cyan-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{22}H_{21}O_5N_4 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha$ -[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylelessigsäure-amid (S. 465) und 4-Nitro-benzoylcyanid (Bd. IX, S. 456) bei Gegenwart von Ammoniak in alkoh. Lösung (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3356). — Purpurfarbige Pyramiden (aus Alkohol). Zersetzt sich gegen  $200^\circ$ . Sehr wenig löslich in Wasser mit gelber Farbe.

**N-Methyl-N-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-N'-[4-nitro- $\alpha$ -cyan-benzal]-p-phenylendiamin**  $C_{22}H_{21}O_5N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus  $\alpha$ -[N-Methyl-4-nitroso-anilino]-phenylelessigsäure-nitril (S. 466) und 4-Nitro-benzoylcyanid bei Gegenwart von Piperidin in alkoh. Lösung (S., G., B. 35, 3354). — Dunkelrotes Pulver. F:  $174^\circ$  (Zers.). — Wird in saurer alkoholischer Lösung beim Erwärmen sofort gespalten.

**N.N'-[Diphenyl-(4,4')]-bis-[ $\alpha$ -cyan-benzylamin], N.N'-Bis-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-bensidin**  $C_{22}H_{23}N_4 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN]_2$ . B. Durch Erhitzen von 2 Mol.-Gew. Mandelsäure-nitril mit 1 Mol.-Gew. Benzidin auf  $100^\circ$  (SACHS, LEWIS, B. 35, 3348). — Gelbe Nadelchen (aus Aceton und Wasser). F:  $201-202^\circ$ .

**$\alpha$ -Isoamylnitrosamino-phenylessigsäure**  $C_{13}H_{18}O_3N_2 = ON \cdot N(C_6H_{11}) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus der bei der Einw. von Natrium und Isoamylalkohol auf  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure entstandenen rohen  $\alpha$ -Isoamylamino-phenylessigsäure (S. 463) durch Salzsäure und Natriumnitrit in der Wärme (EINHORN, PFEIFFER, A. 310, 219). — Weiße Nadelchen (aus Wasser oder Benzol und Ligroin). *F*: 109°. Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

**$\alpha$ -[3-Nitro-phenylnitrosamino]-phenylessigsäure-amid**  $C_{14}H_{15}O_4N_4 = ON \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf die eisessigsäure Lösung von  $\alpha$ -[3-Nitro-anilino]-phenylessigsäure-amid (S. 464) (SACHS, GOLDMANN, B. 35, 3338). — Hellgelbe Prismen (aus Alkohol). *F*: 156°.

**$\alpha$ -Phenylnitrosamino-phenylessigsäure-nitril, N-Nitroso-N-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin, Phenyl-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-nitrosamin**  $C_{14}H_{11}ON_3 = ON \cdot N(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf die alkoholische oder eisessigsäure Lösung von [ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-anilin (S. 464) (S., G., B. 35, 3330). — Farblose Spieße (aus Petroläther). *F*: 55°. Unlöslich in Wasser, sonst leicht löslich. — Gibt die LIEBERMANNsche Reaktion.

**$\alpha$ -[3-Nitro-phenyl]-nitrosamino-phenylessigsäure-nitril, N-Nitroso-N-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-3-nitro-anilin, [3-Nitro-phenyl]-[ $\alpha$ -cyan-benzyl]-nitrosamin**  $C_{14}H_{10}O_3N_4 = ON \cdot N(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus N-[ $\alpha$ -Cyan-benzyl]-3-nitro-anilin (S. 465) durch Nitrosierung (S., G., B. 35, 3330, 3338). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol oder Ligroin). *F*: 90–91° (Zers.).

**$\alpha$ -[Carbomethoxymethyl-nitrosamino]-phenylessigsäure-methylester, N-Nitroso-C-phenyl-iminodiessigsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung von C-Phenyl-iminodiessigsäure-dimethylester (S. 472) (STADNIKOW, Ж. 40, 1642; B. 41, 4365). — Hellgelbes, dickes Öl. *Kp*<sub>16</sub>: 201–203° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

**$\alpha$ -[Carbäthoxymethyl-nitrosamino]-phenylessigsäure-äthylester, N-Nitroso-C-phenyl-iminodiessigsäure-diäthylester**  $C_{14}H_{16}O_5N_2 = ON \cdot N(CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Einw. von Kaliumnitrit auf die salzsaure Lösung von C-Phenyl-iminodiessigsäure-diäthylester (S. 472) (STADNIKOW, Ж. 40, 1642; B. 41, 4366). — Gelbes, dickes Öl. *Kp*<sub>17</sub>: 220–221° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

#### *Substitutionsprodukte der inakt. $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure.*

**2-Chlor- $\alpha$ -anilino-phenylessigsäure-nitril, [2-Chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin**  $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Aus [2-Chlor-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) und wäßr. Blausäure bei 80–100° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 157617; C. 1905 I, 316). — *F*: 77°.

**4-Chlor- $\alpha$ -anilino-phenylessigsäure**  $C_{14}H_{12}O_3NCl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch Verseifen mit konz. Salzsäure (v. WALTHER, RAETZE, J. pr. [2] 65, 271). — Krystalle (aus verd. Alkohol). *F*: 202° (Zers.). In organischen Mitteln löslich. — Ag $C_{14}H_{11}O_3NCl$ . Weißer Niederschlag. Schwärzt sich am Licht und beim Kochen. — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

**Amid**  $C_{14}H_{13}ON_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch kalte konzentrierte Schwefelsäure (v. W., R., J. pr. [2] 65, 270). — Nadelchen (aus Wasser) *F*: 145°. In Alkohol leicht löslich, in Ligroin unlöslich.

**Nitril, [4-Chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin**  $C_{14}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Aus 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210), Anilin und etwas Alkohol bei 100° (v. W., R., J. pr. [2] 65, 269). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F*: 112°. In organischen Solvenzien leicht löslich.

**4-Chlor- $\alpha$ -[3-chlor-anilino]-phenylessigsäure-nitril, N-[4-Chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-3-chlor-anilin**  $C_{14}H_9N_2Cl_2 = C_6H_3Cl \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Aus N-[4-Chlor-benzal]-3-chlor-anilin (Bd. XII, S. 604) und Kaliumcyanid in Eisessig bei 100° (v. W., R., J. pr. [2] 65, 268). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F*: 88°.

**4-Chlor- $\alpha$ -o-toluidino-phenylessigsäure-amid**  $C_{15}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus 4-Chlor- $\alpha$ -o-toluidino-phenylessigsäure-nitril (s. u.) durch kalte konzentrierte Schwefelsäure (v. W., R., J. pr. [2] 65, 275). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). *F*: 127°. Erleidet beim Aufbewahren geringe Zersetzung.

**4-Chlor- $\alpha$ -o-toluidino-phenylessigsäure-nitril, [4-Chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-o-toluidin**  $C_{15}H_{13}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210) mit o-Toluidin und Alkohol auf 100° (v. W., R., J. pr. [2] 65, 275). — Nadeln (aus Benzol und Ligroin). *F*: 106°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**4-Chlor- $\alpha$ -m-toluidino-phenylelessigsäure**  $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch konz. Salzsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 274). — Schwach gefärbtes Krystallpulver (aus verd. Alkohol). F: 180° (Zers.).

**Amid**  $C_{15}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) mit der zehnfachen Menge konz. Schwefelsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 274). — Krystallpulver (aus 50%igem Alkohol). F: 137–138°.

**Nitril**, [4-Chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-m-toluidin  $C_{15}H_{13}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . B. Aus 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210), m-Toluidin und etwas Alkohol in der Wärme (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 273). — Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

**4-Chlor- $\alpha$ -p-toluidino-phenylelessigsäure**  $C_{15}H_{14}O_2NCl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) durch rauchende Salzsäure im geschlossenen Rohr bei 140–150° (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 273). — Blättchen (aus 50%igem Alkohol). F: 186° (Zers.).

**Amid**  $C_{15}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch kalte konzentrierte Schwefelsäure (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 273). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). F: 132°.

**Nitril**, [4-Chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-toluidin  $C_{15}H_{13}N_2Cl = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ . B. Aus 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210), p-Toluidin und etwas Alkohol bei 100° (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 272). — Blättchen (aus Alkohol). F: 80°.

**N.N'-p-Phenylen-bis-[4-chlor- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure-nitril]**, **N.N'-Bis-[4-chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-phenylendiamin**  $C_{22}H_{16}N_4Cl_2 = C_6H_4[NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN]_2$ . B. Aus p-Phenylendiamin und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210) in siedendem Alkohol (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 278). — Gelbes Krystallmehl. F: 190°. Nur in Pyridin löslich.

**N.N'-[Diphenylen-(4,4')] - bis - [4-chlor- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure-nitril]**, **N.N'-Bis-[4-chlor- $\alpha$ -cyan-benzyl]-benzidin**  $C_{26}H_{20}N_4Cl_2 = [-C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN]_2$ . B. Aus Benzidin und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 210) in siedendem Alkohol (v. W., R., *J. pr.* [2] 65, 278). — Gelbes Krystallpulver. F: 237°. In den gebräuchlichen Mitteln fast unlöslich.

**4-Brom- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure**  $C_9H_8O_2NBr = H_2N \cdot CH(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion des Natriumsalzes des [4-Brom-phenyl]-nitroacetonitrils (Bd. IX, S. 458) mit Zink und Natronlauge (W. WISLICIENUS, ELVERT, *B.* 41, 4131). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Sublimiert bei ca. 265°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in organischen Lösungsmitteln.

**3-Nitro- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure**  $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintröpfeln von 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,5) in eine abgekühlte Lösung von  $\alpha$ -Amino-phenylelessigsäure in konz. Schwefelsäure; man verdünnt die Lösung mit Wasser, neutralisiert mit Bleicarbonat, zerlegt die filtrierte Lösung durch Schwefelwasserstoff, dampft ein und fällt mit Alkohol (PLÖCHL, *Loß*, *B.* 18, 1179). — Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 172°. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Leicht löslich in Salzsäure. Liefert mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung 3-Nitro-mandelsäure. —  $Cu(C_9H_7O_4N_2)_2$ . Blaßblaue Nadeln.

#### Diaminoderivate der Phenylelessigsäure.

**3,4-Diamino-phenylelessigsäure**  $C_8H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 3-Nitro-4-amino-phenylelessigsäure (S. 458) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1996). — Krystalle mit 1  $H_2O$ . Verliert bei 100° das Krystallwasser. Unlöslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol.

**5-Brom-3,4-diamino-phenylelessigsäure**  $C_8H_8O_2N_2Br = (H_2N)_2C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 5-Brom-3-nitro-4-amino-phenylelessigsäure (S. 458) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, *B.* 15, 1995). — Nadeln. Bräunt sich bei 190° und schmilzt unter Zersetzung bei 195–200°.

**2,4,6-Trinitro-3,5-dianilino-phenylelessigsäure-äthylester**  $C_{22}H_{19}O_9N_7 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6(NO_2)_3 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3,5-Dichlor-2,4,6-trinitro-phenylelessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 460) durch Erwärmen mit überschüssigem Anilin (JACKSON, SMITH, *Am.* 32, 176). — Krystallisiert aus Benzol in gelben Krystallen mit 2 Molekülen Benzol, die an der Luft in benzolfreie rote Prismen übergehen. F: 201°. Leicht löslich in Aceton, heißem Chloroform, heißem Benzol, schwer in kaltem Benzol, Äther, Eisessig, sehr wenig in kaltem Ligroin, Methylalkohol, Äthylalkohol, unlöslich in Wasser.



**3- $\alpha$ -Diamino-phenylelessigsäure**  $C_8H_{10}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 3-Nitro- $\alpha$ -amino-phenylelessigsäure (S. 476) mit Zinn und Salzsäure (PLÖCHL, Loß, B. 18, 1181). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 214°.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -anilino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin  $C_{14}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen der berechneten Mengen 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril (S. 600) und Anilin auf 60° unter Zusatz von Alkohol (SACHS, LEWIN, B. 35, 3572). — Krystalle. F: 114°. Liefert durch Oxydation mit Kaliumpermanganat 4-Dimethylamino- $\alpha$ -phenylimino-phenylelessigsäure-nitril (S. 652).

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -methylanilino-phenylelessigsäure-amid**  $C_{17}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Durch Behandeln von 4-Dimethylamino- $\alpha$ -methylanilino-phenylelessigsäure-nitril (s. u.) mit konz. Schwefelsäure (SACHS, LEWIN, B. 35, 3575). — F: 170°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -methylanilino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-benzyl]-methylanilin  $C_{17}H_{21}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und Methylanilin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, B. 35, 3575). — Nadeln (aus Ligroin). F: 102–103°. — Gibt in alkoh. Lösung mit Chloranil eine smaragdgrüne, mit Eisenchlorid eine blaugrüne Färbung.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -p-toluidino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-toluidin  $C_{17}H_{21}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und p-Toluidin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, B. 35, 3573). — Krystalle. F: 127–128°.

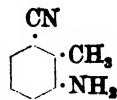
**4-Dimethylamino- $\alpha$ -o-anisidino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-benzyl]-o-anisidin  $C_{17}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, B. 35, 3574). — Blättchen (aus Alkohol). F: 133°.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -p-anisidino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-anisidin  $C_{17}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und p-Anisidin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, B. 35, 3574). — Nadeln (aus Ligroin). F: 109° bis 110°. — Spaltet leicht Blausäure ab.

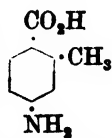
**4-Dimethylamino- $\alpha$ -p-phenetidino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Dimethylamino- $\alpha$ -cyan-benzyl]-p-phenetidin  $C_{18}H_{21}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen von 4-Dimethylamino-mandelsäure-nitril und p-Phenetidin mit etwas Alkohol auf 120° (SACHS, LEWIN, B. 35, 3574). — Hellgelbe Nadeln (aus Ligroin). F: 100°. — Spaltet leicht Blausäure ab.

## 2. Aminoderivate der 2-Methyl-benzoessäure $C_8H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 462).

**3-Amino-2-methyl-benzonitril**, 3-Amino-o-toluylsäure-nitril<sup>1)</sup>  $C_8H_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3-Nitro-2-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 471) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure in absolut-alkoholischer Lösung (NOMLING, B. 37, 1025). — Nadeln (aus Wasser). F: 95,5°.



**4-Amino-2-methyl-benzoessäure**, 4-Amino-o-toluylsäure<sup>1)</sup>  $C_8H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-Nitro-2-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 471) mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, B. 17, 164). Beim Erhitzen von 5-Nitro-phthalid  $O_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2$  (Syst. No. 2463) mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 205° (HÖNIG, B. 18, 3449). — Nadeln (aus Alkohol). F: 153° (H.), gegen 165° (Zers.) (J.). Sublimiert in Nadeln (H.). Zerfällt bei längerem Erhitzen auf 200° in Kohlendioxyd und m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) (J.). Gibt mit salpetriger Säure 4-Oxy-2-methyl-benzoessäure (Bd. X, S. 214) (J.). —  $C_8H_8O_2N + H_3PO_4$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (H.).



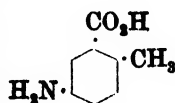
<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „o-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.



**x.x-Dinitro-4-anilino-2-methyl-benzoesäure** vom Schmelzpunkt  $174^\circ$ , **x.x-Dinitro-4-anilino-o-toluylsäure** vom Schmelzpunkt  $174^\circ$ , **x.x-Dinitro-3-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4)** vom Schmelzpunkt  $174^\circ$   $C_{14}H_{11}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen der 4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt  $223^\circ$  (Bd. IX, S. 474) mit Anilin auf dem Wasserbade (KUNCKELL, B. 41, 2649). — Gelbe Masse. F:  $174^\circ$ .

**x.x-Dinitro-4-anilino-2-methyl-benzoesäure** vom Schmelzpunkt  $216^\circ$ , **x.x-Dinitro-4-anilino-o-toluylsäure** vom Schmelzpunkt  $216^\circ$ , **x.x-Dinitro-3-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(4)** vom Schmelzpunkt  $216^\circ$   $C_{14}H_{11}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2)_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen der 4-Chlor-x.x-dinitro-2-methyl-benzoesäure vom Schmelzpunkt  $187-191^\circ$  (Bd. IX, S. 474) mit Anilin (KUNCKELL, B. 41, 2649). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F:  $216^\circ$ .

**5-Amino-2-methyl-benzoesäure, 5-Amino-o-toluylsäure<sup>1)</sup>**  $C_8H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 5-Nitro-2-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 471) mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, WIERSS, B. 16, 1959; 17, 164). — Prismen (aus Wasser). F:  $196^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, sehr leicht in heißem Alkohol.



**Nitril**  $C_8H_7N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Reduktion von in Alkohol gelöstem 5-Nitro-2-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 472) mit Zinn und Salzsäure (LANDSBERGER, B. 31, 2881). — Nadeln (aus Petroläther). F:  $88^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser und Petroläther, sonst leicht löslich. Färbt sich an der Luft gelb. —  $C_8H_7N_2 + HCl$ . Gelblichweiße Nadeln (aus absol. Alkohol). F: ca.  $220^\circ$  nach vorhergehender partieller Zersetzung. —  $2 C_8H_7N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Braungelbe Krystalle, die sich oberhalb  $240^\circ$  allmählich zersetzen. — Pikrat  $C_8H_7N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Citronengelbe Nadelchen. Schmilzt bei  $177-179^\circ$  unter Braunfärbung.

**2-Aminomethyl-benzoesäure, Benzylamin-carbonsäure-(2)**  $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Carboxy-phenacetamid  $H_2N \cdot OC \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 859) mit Brom und Kalilauge (WEGSCHEIDER, GLOGAU, M. 24, 953). — Krystalle. F:  $217-220^\circ$ . — Liefert beim längeren Erhitzen über den Schmelzpunkt unter Wasserabspaltung Phthalimidin  $C_8H_6 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$  (Syst. No. 3183).

**Nitril, 2-Cyan-benzylamin**  $C_8H_7N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Beim Digerieren von N-[2-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit rauchender Salzsäure (GABRIEL, B. 20, 2231) oder alkoh. Kalilauge (G., LANDSBERGER, B. 31, 2738). Entsteht neben 2,2'-Dicyan-dibenzylamin (S. 479) beim Stehen einer Lösung von 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in alkoh. Ammoniak (DAY, GABRIEL, B. 23, 2488). — Krystallinisch. Leicht löslich in kaltem Wasser (G.). Zieht Kohlensäure an (G.). — Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen (G., L.). Geht beim 3-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf  $230^\circ$  in Phthalimidin  $C_8H_6 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > NH$  (Syst. No. 3183) über (G., L.). —  $C_8H_7N_2 + HCl$ . Krystallisiert aus Wasser mit  $1 H_2O$  in Nadeln (G.), aus Alkohol wasserfrei in Stäbchen (G., L.). Das wasserfreie Salz zersetzt sich bei ca.  $207^\circ$  nach vorangehender Sinterung (G., L.). — Pikrat  $C_8H_7N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Gelber krystallinischer Niederschlag (G.). F: ca.  $219^\circ$  (G., L.).

**2-[Methylamino-methyl]-benzonitril, Methyl-[2-cyan-benzyl]-amin**  $C_8H_{10}N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) und Methylamin in wäbrg-alkoholischer Lösung (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 108). — Prismen (aus Petroläther). F: ca.  $100-105^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser, Äther, Alkohol, Benzol. Absorbiert begierig Kohlensäure. Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung N-Methyl-phthalimidin  $C_8H_6 < \begin{smallmatrix} CH_2 \\ CO \end{smallmatrix} > N \cdot CH_3$  (Syst. No. 3183). —  $C_8H_{10}N_2 + HCl + 2 H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol. Verwittert an der Luft. —  $C_8H_{10}N_2 + HCl + AuCl_3$ . Gelbe Nadeln (aus 50%igem Alkohol).

**2-[Diäthylamino-methyl]-benzoesäure, N.N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_{17}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Eintragen von 2-Chlormethyl-benzamid (Bd. IX, S. 468) in Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) und Kochen des entstandenen Amids mit konz. Salzsäure (EINHORN, A. 300, 156, 162; D. R. P. 91812; *Frdl.* 4, 1319). — Nadelbüschel (aus Aceton). F:  $105^\circ$ . Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Zerfällt mit Natriumamalgam in wäbr. Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur in Diäthylamin und o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462). Gibt mit metallischem Natrium in siedender amylalkoholischer Lösung

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

unter Entwicklung von Diäthylamin 2-Methylol-cyclohexan-carbonsäure-(1) (Bd. X, S. 9), „trans“ und vielleicht auch „cis“-Hexahydro-o-toluylsäure (Bd. IX, S. 15), trans-Hexahydrophthalsäure (Bd. IX, S. 731), trans- und cis-2<sup>1</sup>-Diäthylamino-2-methyl-cyclohexan-carbonsäure-(1) (S. 303). —  $\text{AgC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Säulen (aus heißem Wasser). — Pikrat. Nadeln (aus Alkohol). F: 128°. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Nadeln (aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser). F: 199°. —  $2\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Nadeln (aus wäBr. Alkohol). F: 189°.

Amid  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Pyramiden (aus Alkohol). F: 117°; leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester (Er., A. 300, 162). —  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2 + \text{HCl} + \text{AuCl}_3$ . Gelbe Blättchen (aus heißem, mit etwas Alkohol versetztem Wasser). F: 152° (Er.).  $2\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{ON}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rotgelber krystallinischer Niederschlag. F: 201° (Er.).

2-[Isobutylamino-methyl]-benzonitril, Isobutyl-[2-cyan-benzyl]-amin  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2 = (\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . B. Aus 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) und Isobutylamin (Bd. IV, S. 163) in absol. Alkohol (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 109). — Öl. — Liefert mit Kaliumcarbonatlösung N-Isobutyl-phthalimidin

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 3183). —  $\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{N}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 200°.

2-Anilinomethyl-benzonitril, [2-Cyan-benzyl]-anilin  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . B. Durch Eintragen von 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in auf 90° erhitztes Anilin (LANDSBERGER, B. 31, 2882). — Krystalle (aus Alkohol). F: 124—126° (L.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, leicht in heißem Benzol, Aceton und Alkohol (L.). — Wird von Kaliumpermanganat in N-Phenyl-phthalimid (Syst. No. 3210) übergeführt (L.). — Liefert beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung N-Phenyl-phthalimidin  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \begin{smallmatrix} \text{CH}_2 \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Syst. No. 3183) (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 110). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Prismen (aus Essigester + Äther). Färbt sich gegen 120° grau, dann braun und zersetzt sich bei 238° völlig (L.). — Chlorat  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2 + \text{HClO}_3$ . Tafeln. Schmilzt bei 171°, erstarrt dann wieder und verpufft bald darauf (L.). — Pikrat  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Gelbe Nadelchen. Schmilzt bei 186° nach vorhergehender Braunfärbung; schwer löslich (L.). —  $2\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Orangefarbene, wetzsteinförmige Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 223° (L.).

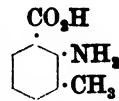
Bis - [2 - cyan - benzyl] - amin, 2,2'-Dicyan - dibenzylamin  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4 = \text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN})_2$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben salzsaurem 2-Cyan-benzylamin (S. 478) beim Stehen einer Lösung von 12 g 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) in 110 ccm 10% igem alkoholischem Ammoniak (DAY, GABRIEL, B. 23, 2488). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 125°. —  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4 + \text{HCl}$ . Nadeln. — Pikrat. Schmilzt gegen 195°. —  $2\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_4 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbrötliches Krystallpulver. Schwer löslich.

N.N-Dimethyl-N'-[2-cyan-benzyl]-p-phenyldiamin  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3 = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CN}$ . B. Aus 2-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 468) und N.N-Dimethyl-p-phenyldiamin (Bd. XIII, S. 72) in Alkohol beim Erhitzen (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 109). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 135°. Schwer löslich in Wasser und Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Benzol. — Gibt mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure, sowie mit starker Salpetersäure ein Mononitroderivat (s. u.). —  $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3 + \text{HCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Alkohol + wenig Salzsäure). — Pikrat. Orangerote Spieße (aus absol. Alkohol). Färbt sich über 185° dunkel, zersetzt bei ca. 200°.

Nitroderivat  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}_4 = \text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3 \cdot \text{NO}_2$ . B. Aus N.N-Dimethyl-N'-[2-cyan-benzyl]-p-phenyldiamin (s. o.) mit Natriumnitrit in saurer Lösung oder mit starker Salpetersäure (O. F., W., J. pr. [2] 80, 110). — Rote Nadeln (aus Äther). F: 139°.

### 3. Aminoderivate der 3-Methyl-benzoesäure $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (Bd. IX, S. 475).

2-Amino-3-methyl-benzoesäure, 2-Amino-m-toluylsäure<sup>1)</sup>, 3-Methyl-anthraxisäure<sup>2)</sup>  $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 480) mit Zinn und Salzsäure (JACOBSEN, B. 14, 2354; FINDERLE, B. 38, 3555) oder mit Zinkstaub in alkalisch-alkoholischer Lösung (FREUNDLER, Bl. [4] 1, 222). — Nadeln (aus verd. Alkohol), Blätter (aus Wasser). F: 168—169° (Fr.), 172° (J.; Fl.). Fast unlöslich in Wasser (Fr.), sehr leicht löslich in Alkohol und Äther (J.). — Geht bei 200° in o-Toluidin über (Fr.).



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**Methylester**  $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Sättigen einer heißen, methylalkoholischen Lösung von 2-Amino-3-methyl-benzoesäure (S. 479) mit Chlorwasserstoff (FREUNDLER, *Bt.* [4] 1, 222). Aus 2-Nitro-3-methyl-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 481) in Methylalkohol durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (JÜRGENS, *B.* 40, 4412). — Dickes nach Apfelsinenschalen riechendes Öl.  $Kp_{760}$ : 153° (Fr.). —  $C_9H_{11}O_2N + HCl + H_2O$ . Krystalle. Wird durch Wasser dissoziiert (J.).

**Amid**  $C_9H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch 2-stdg. Erhitzen von 2-Nitro-3-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 481) mit alkoh. Schwefelammonium im Einschlußrohr auf 100° (JÜRGENS, *B.* 40, 4411). — Krystalle (aus Wasser). F: 149°.

**2-Acetamino-3-methyl-benzoesäure, 2-Acetamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation von 2,8-Dimethyl-chinolin (Syst. No. 3080) durch Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (v. MILLER, MEYER, *B.* 24, 1909). — Nadeln (aus Wasser). F: 193—194°. Leicht löslich in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther. —  $AgC_{10}H_{10}O_3N$ . Nadeln. —  $Ca(C_{10}H_{10}O_3N)_2$ . Blättchen.

**4-Amino-3-methyl-benzoesäure, 4-Amino-m-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_9H_9O_3N$ ,  $CO_2H$   
s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 481) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 177) oder mit Eisenvitriol und Ammoniak (MÜLLER, *B.* 42, 432). — Nadeln (aus Wasser). F: 167° (B., Kr.), 169° (M.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (B., Kr.). — Gibt bei der Destillation mit Kalk (M.) oder Natronkalk (BEILSTEIN, KUHLEBERG, *A.* 156, 77) o-Toluidin. — Salze: B., Kr. —  $Ba(C_9H_8O_3N)_2 + 10 H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_9H_8O_3N + HCl$ . Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in verd. Salzsäure. —  $2 C_9H_8O_3N + H_2SO_4 + 2 H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig in kaltem. —  $C_9H_8O_3N + HNO_3$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser.

**Methylester**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-methylesters (Bd. IX, S. 481) mit alkoh. Schwefelammonium (HERRE, *B.* 28, 598). — Prismen (aus Alkohol). F: 115° (H.), 118° (JÜRGENS, *B.* 40, 4409 Anm. 4). — Beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol entsteht 4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-methylester (S. 481) (H.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 4-Nitro-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 481) mit alkoh. Schwefelammonium (HERRE, *B.* 28, 597). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 79°. — Beim Erhitzen mit Thionylchlorid in Benzol entsteht der 4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-äthylester (S. 481).

**Amid**  $C_9H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Nitro-3-methyl-benzamid (Bd. IX, S. 481) und wäßr. Schwefelammonium (BEILSTEIN, KREUSLER, *A.* 144, 181). — Krystallisiert aus heißem Wasser mit 1  $H_2O$ . Schmilzt wasserfrei bei 115°. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in warmem.

**4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Methylamino-m-toluylsäure**  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man bringt Äthylmagnesiumjodid in Äther mit o-Toluidin und Dimethyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 785) in Reaktion und leitet nach Aufhören der Äthangasentwicklung bei 200° Kohlendioxyd ein (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* 42, 4490). — Nadeln (aus Wasser). F: 201°. Löslich in den meisten organischen Solvenzien.

**4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Äthylamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man läßt Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) zu einem Gemisch von Magnesium und Äthyljodid tropfen und erhitzt das Reaktionsprodukt 24 Stdn. lang im Kohlendioxydstrom auf 225° (H., SCH., F., *B.* 42, 4492). — Nadeln (aus Wasser). F: 169—170°. Leicht löslich in Alkohol, löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Petroläther und Ligroin.

**4-[Acetyläthylamino]-3-methyl-benzoesäure, 4-[Acetyläthylamino]-m-toluylsäure**  $C_{12}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln des Natriumsalzes der 4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (s. o.) in Wasser mit Acetanhydrid (H., SCH., F., *B.* 42, 4493). — Krystalle (aus Wasser). F: 228°.

**4-Benzamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Benzamino-m-toluylsäure**  $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 6-Benzamino-1-methyl-3-isopropylbenzol (Bd. XII, S. 1170) mit verd. Salpetersäure (KELBE, WARTH, *A.* 221, 169). — Gelbliche Nadeln (aus Äther). Schmilzt unter 100°. Äußerst leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in heißem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuche s. Bd. IX, S. 475.

**4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-methylester, 4-Thionylamino-m-toluylsäure-methylester**  $C_9H_9O_3NS = OS:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Amino-3-methyl-benzoesäure-methylester (S. 480) mit Thionylchlorid in Benzol (HERBE, *B.* 28, 598). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). *F.*: 94°. Leicht löslich in Äther, Benzol und Petroläther.

**4-Thionylamino-3-methyl-benzoesäure-äthylester, 4-Thionylamino-m-toluylsäure-äthylester**  $C_{10}H_{11}O_3NS = OS:N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei längerem Erhitzen von 10 g 4-Amino-3-methyl-benzoesäure-äthylester (S. 480) mit 7 g Thionylchlorid und 80 g Benzol (H., *B.* 28, 597). — Gelbes Öl. Erstarrt im Kältegemisch zu gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 14–15°.

**4-Methylnitrosamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Methylnitrosamino-m-toluylsäure**  $C_9H_{10}O_3N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Methylamino-3-methyl-benzoesäure (S. 480) in kalter verdünnter Schwefelsäure durch Natriumnitrit (HOVEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* 42, 4491). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 153°. Löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in heißem Wasser.

**4-Äthylnitrosamino-3-methyl-benzoesäure, 4-Äthylnitrosamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (S. 480) in verd. Schwefelsäure durch Natriumnitrit (H., SCH., *F.*, *B.* 42, 4494). — Gelbliche Nadeln (aus Ligroin). *F.*: 135°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Ligroin, unlöslich in Petroläther.

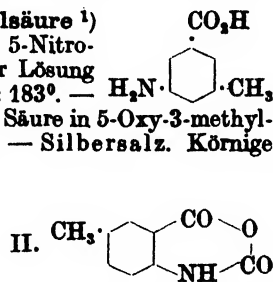
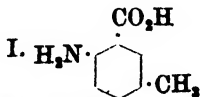
**6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-4-amino-m-toluylsäure<sup>1)</sup>**  $C_9H_8O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Neben 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (S. 556), 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 483), 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (s. u.) und der 4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure (S. 482) bei der Oxydation von 6-Nitro-4-diacetylamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat (ERRERA, MALTESE, *G.* 35 II, 370). Beim Verseifen der 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (s. u.) mit Schwefelsäure bei 150–155° (E., M., *G.* 35 II, 378). — Gelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei etwa 235°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester, sehr wenig in Benzol. Die Alkalisalze sind tiefgelb. Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200° unter Kohlensäure-Entwicklung 4-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 844).

**Methylester**  $C_9H_9O_5N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (s. u.) in methylalkoholischer Lösung durch Einleiten von Chlorwasserstoff (E., M., *G.* 35 II, 379). — Hellgelbe Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 169°.

**6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Nitro-4-acetamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* s. im Artikel 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure (s. o.). — Hellgelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 254–255° (ZERS.) (E., M., *G.* 35 II, 370, 375). —  $KC_{10}H_8O_5N_2$ . Schuppen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in selbst siedendem absolutem Alkohol; die wäßr. Lösung ist gelb gefärbt (E., M.).

**5-Amino-3-methyl-benzoesäure, 5-Amino-m-toluylsäure<sup>1)</sup>**  $C_8H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der 5-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 482) in heißer ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat (MÜLLER, *B.* 42, 433). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 183°. —  $H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . Gibt bei der Destillation mit Kalk m-Toluidin. Geht mit salpetriger Säure in 5-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 227) über. — Kupfersalz. Krystalldrusen. — Silbersalz. Körnige Krystalle.

**6-Amino-3-methyl-benzoesäure, 6-Amino-m-toluylsäure<sup>1)</sup>, 5-Methyl-anthranilsäure<sup>2)</sup>**  $C_8H_8O_3N$ , Formel I. *B.* Bei der Reduktion der 6-Nitro-3-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 482) mit Zinn und Salzsäure (FINDEKLEE, *B.* 38, 3555). Durch 10-stdg. Erhitzen von 1 g 6-Amino-3-methyl-benzonitril (S. 482) mit 10 ccm rauchender Salzsäure auf 100° (EHRICH, *B.* 34, 3375). Beim Kochen des Methylisatosäureanhydrids der Formel II (Syst. No. 4298) mit konz. Salzsäure (PANAOTIĆ, *J. pr.* [2] 33, 61). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 172° (P.), 172,5° (E.), 175° (F.). Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther (P.). — Läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit in verd. Schwefelsäure und Erwärmen der Diazoniumsalzlösung in 6-Oxy-3-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 227) überführen (P.).



<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

Liefert beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) auf 120—130° 4-Oxo-6-methyl-chinazolin-dihydrid (Syst. No. 3568) (E.). —  $C_8H_8O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 200—201° (Zers.) (E.), 207° (P.).

**Methylester**  $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erhitzen von Methylisatoessäureanhydrid der Formel II (S. 481) (Syst. No. 4298) mit Methylalkohol im Druckrohr auf 180° (PANAOTVIĆ, *J. pr.* [2] 33, 69). — Säulen (aus Wasser). F: 62°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Wasser.

**Amid**  $C_9H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion des 6-Nitro-3-methyl-benzonitrils (Bd. IX, S. 482) mit Zinn und Salzsäure bei höheren Temperaturen (FINDEKLEE, *B.* 38, 3558). Beim Erwärmen von Methylisatoessäureanhydrid der Formel II (S. 481) mit wäbr. Ammoniak (D: 0,895) (PANAOTVIĆ, *J. pr.* [2] 33, 66). — Säulen (aus Chloroform). F: 178° (P.), 179° (F.). Unlöslich in Petroläther und Ligroin (F.), leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (P.).

**Anilid**  $C_{10}H_{11}ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Kochen einer alkoh. Lösung von 1 Tln. Methylisatoessäureanhydrid der Formel II (S. 481) (Syst. No. 4298) mit 2 Tln. Anilin (PANAOTVIĆ, *J. pr.* [2] 33, 67). — Tafeln (aus Alkohol). F: 240°. Fast unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Petroläther und Benzol, leicht in Chloroform.

**Nitril**  $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CN$ . B. Man übergießt 30 g Zinn mit 45 ccm 25%iger Salzsäure und trägt 10 g 6-Nitro-3-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 482) in Mengen von ca. 0,5 g bei höchstens +30° ein (FINDEKLEE, *B.* 38, 3544). Aus 6-Nitro-3-chlormethyl-benzonitril (Bd. IX, S. 482) durch Reduktion mit Zinn und rauchender Salzsäure (EBERICH, *B.* 34, 3374). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 63° (F.), 60—61° (E.). Ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser, schwerer in Ligroin, sonst leicht löslich (E.). — Durch Verseifung mit rauchender Salzsäure bei 100° entsteht 6-Amino-3-methyl-benzoesäure (S. 481) (E.).

**6-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Äthylamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einleiten von Kohlendioxyd bei 225° in das Reaktionsprodukt aus Äthyljodid, Magnesium und Äthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* 42, 4494). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 191°. Die wäßrige und besonders die alkoholische Lösung fluorescieren sehr stark blaviolett; doch verschwindet die Fluorescenz schon auf Zusatz von verd. Essigsäure.

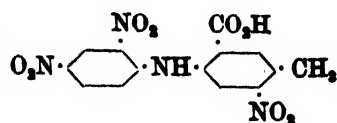
**6-Acetamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Acetamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{11}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation von 2.3.6-Trimethyl-chinolin (Syst. No. 3081) mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung (v. MILLER, OHLER, *B.* 24, 1910). — Asbestartige Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 193—194°.

**6-Äthylnitrosamino-3-methyl-benzoesäure, 6-Äthylnitrosamino-m-toluylsäure**  $C_{10}H_{13}O_2N_2 = ON \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von Natriumnitrit auf 6-Äthylamino-3-methyl-benzoesäure (s. o.) in kalter verdünnter Schwefelsäure (HOUBEN, SCHOTTMÜLLER, FREUND, *B.* 42, 4495). — Krystalle (aus Wasser). F: 184°.

**4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure, 4-Nitro-6-amino-m-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_9H_8O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Neben 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (S. 556), 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoesäure (S. 481), 6-Nitro-4-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 481) und 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 483) bei der Oxydation von 6-Nitro-4-diacetylaminom-xylol (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat (ERRERA, MALTSE, *G.* 35 II, 370). Durch Verseifung von 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure mit Schwefelsäure (2 Vol. konz. Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) bei 100—120° (E., M., *G.* 35 II, 377). — Rote Krystalle (aus Alkohol oder Essigester). F: 239° bis 240° (Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in Benzol. Bildet gelbe Alkalisalze. — Zersetzt sich beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 200°. Gibt beim Kochen mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Alkohol unter Zusatz von Ammoniak 5.2'.4'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2) (s. u.).

**Methylester**  $C_9H_9O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Sättigen der 4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoesäure (S. 483) in methylalkoholischer Lösung mit Chlorwasserstoff (E., M., *G.* 35 II, 379; vgl. *G.* 33 II, 289). — Rötliche Krystalle. F: 128°. Leicht löslich in Alkohol (E., M., *G.* 33 II, 290).

**5.2'.4'-Trinitro-4-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{10}O_2N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen äquimolekularer Mengen von 4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoesäure (s. o.) und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in alkoh. Ammoniak am Rückflußkühler



<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.



(E., M., G. 35 II, 380). — Gelbe Nadeln (aus Essigsäure). F: 298°. Schwer löslich in den üblichen Solvenzien. Die Salze sind meist rot gefärbt. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure entsteht 3.5.7-Trinitro-2-methyl-acridon (Syst. No. 3187).

**4-Nitro-6-acetamino-3-methyl-benzoessäure, 4-Nitro-6-acetamino-m-toluyssäure**  $C_{10}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Neben 6-Nitro-4-acetaminoisophthalsäure (S. 556), 4-Nitro-6-amino-3-methyl-benzoessäure (S. 482), 6-Nitro-4-amino-3-methyl-benzoessäure (S. 481) und deren Acetylderivat (S. 481) bei der Oxydation des 6-Nitro-4-diacetylaminom-xylols (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat (E., M., G. 35 II, 370, 372). — Schwefelgelbe Krystalle. Triklin pinakoidal (RANFALDI, G. 35 II, 373; R. A. L. [5] 14 I, 627; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 680). F: 223–225° (Zers.) (E., M.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Benzol, Xylol, leicht in Alkohol, Essigester und Essigsäure (E., M.). —  $KC_{10}H_9O_5N_2$ . Gelbe Nadeln. Fast unlöslich in siedendem absolutem Alkohol, leicht löslich in Wasser (E., M.).

**3-Aminomethyl-benzoessäure, Benzylamin-carbonsäure-(3)**  $C_8H_9O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3) (s. u.) beim Kochen mit verd. Salzsäure (EINHORN, MAUERMAYER, A. 343, 295). Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 g N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit 10 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (REINGLASS, B. 24, 2419). Aus N-[3-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (s. u.) und konz. Salzsäure im Druckrohr bei 200° (R.). — Schüppchen (aus Wasser). F: 215–218° (R.). — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Isophthalsäure (Bd. IX, S. 832) (E., M.). —  $2 C_8H_9O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Ockergelber krystallinischer Niederschlag (R.).

**3-Aminomethyl-benzonitril, 3-Cyan-benzylamin**  $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Neben N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214), beim Eindampfen der wäbr. Lösung der N-[3-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure (s. u.) bis fast zur Trockne (EHRlich, B. 34, 3367). — Stark basisches Öl. —  $C_8H_8N_2 + HCl$ . Nadelsterne (aus Alkohol). F: 221° bis 222°. — Oxalat  $C_8H_8N_2 + C_2H_2O_4$ . Nadelchen. Schmilzt bei 196,5° unter Schäumen. — Pikrat  $C_8H_8N_2 + C_6H_3O_7N_3 + \frac{1}{2} H_2O$ . Hellgelbe Nadeln. F: 217° (Zers.). —  $2 C_8H_8N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe sechsseitige Prismen (aus viel Wasser). F: 240°.

**3-Anilinomethyl-benzonitril, [3-Cyan-benzyl]-anilin**  $C_{11}H_{11}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) und Anilin auf dem Wasserbade (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 107). — Prismen (aus Ligroin). F: 70°. Destilliert unzerlegt. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln. —  $C_{11}H_{11}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Gelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 158°.

**3-[Chloracetamino-methyl]-benzoessäure, N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{10}H_{10}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 10 g N-Methylol-chloracetamid (Bd. II, S. 200) und 10 g Benzoessäure in 100 g konz. Schwefelsäure bei 50° (EINHORN, D. R. P. 156398; C. 1905 I, 55; EINHORN, MAUERMAYER, A. 343, 295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure Benzylamin-carbonsäure-(3) (s. o.).

**Äthylester**  $C_{12}H_{14}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen der 3-[Chloracetamino-methyl]-benzoessäure mit 3%iger alkoh. Salzsäure (E., M., A. 343, 296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 86–87°. Leicht löslich in den meisten Solvenzien.

**3-[Benzamino-methyl]-benzoessäure, N-Benzoyl-benzylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{15}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 5 g N-Methylol-benzamid (Bd. IX, S. 207) und 5 g Benzoessäure in 25 g konz. Schwefelsäure (EINHORN, D. R. P. 156398; C. 1905 I, 55; EINHORN, BRISCHOPFF, SZELINSKI, A. 343, 251). — Würzchen (aus verd. Alkohol). F: 186° (E., B., Sz.), 190° (E.).

**N-[3-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure**  $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei 20–25 Minuten langem Erhitzen von 5 g N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit ca. 40 ccm 30%iger Natronlauge (REINGLASS, B. 24, 2420). — F: 228° bis 230°. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° entsteht 3-[Aminomethyl]-benzoessäure (s. o.).

**N-[3-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure**  $C_{16}H_{13}O_3N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch 20 Minuten langes Kochen einer Lösung von 5 g N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) in 70 ccm Alkohol mit 8 ccm ca. 2 $\frac{1}{2}$ -fach normaler alkoholischer Kalilauge (EHRlich, B. 34, 3366). — Nadelchen. Schmilzt bei 175° unter Schäumen und Rückbildung von N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid. Schwer löslich in Äther, Ligroin, leicht in den übrigen organischen Lösungsmitteln. — Liefert beim Eindampfen der wäbr. Lösung bis fast zur Trockne Phthalsäure, 3-Cyan-benzylamin (s. o.) und N-[3-Cyan-benzyl]-phthalimid.



**Dibenzylamin-dicarbonssäure-(3.3')**  $C_{16}H_{15}O_4N = HN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Bis-[ $\alpha$ -imino-3-carboxy-benzyl]-sulfids (Bd. IX, S. 841) mit Zink und Salzsäure (BRÖMME, B. 20, 529). — Schmilzt oberhalb  $300^\circ$ . Sublimiert unzerlegt. Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Zinksalz. In Wasser, Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht löslich.

**Dinitril, Bis-[3-cyan-benzyl]-amin, 3.3'-Dicyan-dibenzylamin**  $C_{16}H_{13}N_3 = HN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . B. Durch 10-stdg. Einw. von 10 ccm  $10\%$ igem alkoh. Ammoniak auf 2 g 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) bei  $100^\circ$  (EHRlich, B. 34, 3368). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F:  $54^\circ$ . Schwer löslich in heißem Wasser, sonst leicht löslich. —  $C_{16}H_{13}N_3 + HCl$ . Prismen und Stäbchen (aus Alkohol). F:  $234-235^\circ$ . —  $2 C_{16}H_{13}N_3 + H_2Cr_2O_7$ . Gelbe Nadelchen. Färbt sich am Licht und beim Erhitzen dunkel, zersetzt sich oberhalb  $250^\circ$  unter Grünfärbung. — Pikrat  $C_{16}H_{13}N_3 + C_6H_3O_7N_3$ . Prismen und Stäbchen. F:  $170^\circ$ . —  $C_{16}H_{13}N_3 + HCl + AuCl_3$ . Nadelchen. F:  $209^\circ$ . Unlöslich in Wasser. —  $2 C_{16}H_{13}N_3 + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadelchen. Wird bei  $110^\circ$  pfirsichfarben, schmilzt bei  $231^\circ$  unter Schäumen.

**Tribenzylamin-tricarbonssäure-(3.3'.3'')**  $C_{24}H_{21}O_6N = N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_3$ . B. Durch 4-stdg. Erhitzen von 1 g Tris-[3-cyan-benzyl]-amin (s. u.) mit 6 ccm rauchender Salzsäure im Druckrohr auf  $120-130^\circ$  (E., B. 34, 3370). — Nadelchen (aus Methylalkohol). Sintert bei  $245^\circ$  und schmilzt bei  $248-249^\circ$  unter Braunfärbung. Ziemlich leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol. —  $Ag_3C_{24}H_{21}O_6N$ . Weißer Niederschlag.

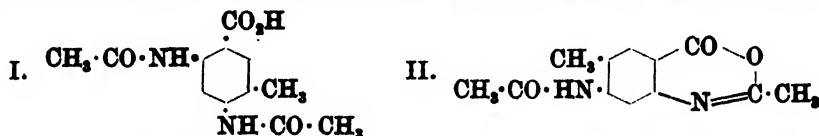
**Trinitril, Tris-[3-cyan-benzyl]-amin, 3.3'.3''-Tricyan-tribenzylamin**  $C_{24}H_{18}N_4 = N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$ . B. Durch 5-stdg. Erhitzen von 4 g Bis-[3-cyan-benzyl]-amin (s. o.) mit 2,5 g 3-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 479) auf  $100^\circ$  (E., B. 34, 3369). — Tafeln (aus Äther). F:  $118-119^\circ$ . Sehr leicht löslich in Chloroform, Aceton, leicht in Essigester, Benzol, schwer in Alkohol, Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin.

**3-[(N.N-Diäthyl-glycyl)-aminomethyl]-benzoesäure-äthylester, N-[N.N-Diäthyl-glycyl]-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester**  $C_{16}H_{24}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 10 g N-Chloracetyl-benzylamin-carbonsäure-(3)-äthylester (S. 483) und 5,7 g Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in 30 g Alkohol (EINHORN, MAUERMEYER, A. 343, 297). — Öl. — Pikrat  $C_{16}H_{24}O_3N_2 + C_6H_3O_7N_3$ . Goldgelbe Blätter (aus Alkohol). F:  $146^\circ$ . Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, schwer in Äther und Benzol.

**3-[Phenylnitrosamino-methyl]-benzonitril, N-Nitroso-N-[3-cyan-benzyl]-anilin, Phenyl-[3-cyan-benzyl]-nitrosamin**  $C_{14}H_{11}ON_2 = ON \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus [3-Cyan-benzyl]-anilin (S. 483) in verd. Schwefelsäure mit wäßr. Natriumnitrillösung (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 107). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $63^\circ$ . — Alkoholische Salzsäure bildet [3-Cyan-benzyl]-anilin zurück.

**6-Nitro-3-anilinomethyl-benzonitril, [4-Nitro-3-cyan-benzyl]-anilin**  $C_{14}H_{11}O_2N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CN$ . B. Durch Erwärmen von 4-Nitro-3-cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 482) mit Anilin (EHRlich, B. 34, 3374 Anm.). — Rotgelbe Blättchen (aus Alkohol). F:  $135^\circ$ .

**4.6-Bis-acetamino-3-methyl-benzoesäure, 4.6-Bis-acetamino-m-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{14}O_4N_2$ , Formel I. B. Bei der Oxydation des 4.6-Bis-acetamino-m-xylols (Bd. XIII, S. 184) mit Kaliumpermanganat neben 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure (S. 557) (BOGERT,

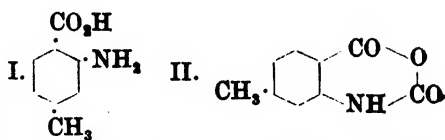


KEOFFER, Am. Soc. 31, 846). — Nadeln (aus Wasser). F:  $272,4^\circ$  (korr.). Löslich in Alkohol, verd. Essigsäure, schwer löslich in Wasser; leicht löslich in kaustischen oder kohlensauren Alkalien. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das entsprechende Methylacetamino-acetantranil der Formel II (Syst. No. 4383) über.

**4. Aminoderivate der 4-Methyl-benzoesäure**  $C_7H_8O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 483).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

**2-Amino-4-methyl-benzoessäure, 2-Amino-p-tolylsäure<sup>1)</sup>, 4-Methyl-anthranilsäure<sup>2)</sup>, Homoanthranilsäure**  $C_8H_9O_3N$ , Formel I. *B.* Beim Kochen des 2-Amino-4-methyl-benzonitrils (s. u.) oder des 2-Amino-4-methyl-benzamids (s. u.) mit Kalilauge bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruchs (NIEMENTOWSKI, *B.* 21, 1539; *J. pr.* [2] 40, 15). Aus 2-Nitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 501) mit Zinn und Salzsäure (NIEMENTOWSKI, ROZANSKI, *B.* 21, 1997; NOYES, *Am.* 10, 479). — Nadeln (aus 96%igem Alkohol). F: 177° (NI.), 177—178° (NO.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Ligroin (Kp: 100—120°) und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in siedendem Alkohol, Äther und Benzol (NI.). — Zerfällt wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes in Kohlendioxyd und m-Toluidin (NI.). Gibt beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) 4-Oxo-7-methyl-chinazolidindihydrid (Syst. No. 3568) (NI., *J. pr.* [2] 51, 566). Liefert mit überschüssigem Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) das Methylisatoisäureanhydrid der Formel II (Syst. No. 4298) (NI., Ro., *B.* 22, 1675). Bei längerem Erhitzen mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) erst auf ca. 130°, dann auf ca. 160° entstehen die Verbindungen  $C_{10}H_{10}O_5N_2$  (s. u.) und 4-Oxy-2,7-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3342) (NI., *B.* 27, 1401). Beim Erhitzen mit Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) entsteht die Verbindung  $C_{10}H_{10}O_5N_2$  (s. u.) (NI., *B.* 27, 1402). — Salze: NOYES,  $Cu(C_8H_9O_3N)_2$  (bei 135°). Hellgrüner, amorpher Niederschlag. Fast unlöslich in Wasser. —  $Ca(C_8H_9O_3N)_2 + 2 H_2O$ . Schuppen. —  $Ba(C_8H_9O_3N)_2 + 4 H_2O$ . Blättchen. Sehr schwer löslich in Wasser.



Verbindung  $C_{10}H_{10}O_5N_2$ . *B.* Entsteht neben 4-Oxy-2,7-dimethyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3342) beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoessäure (s. o.) mit Acetessigester (Bd. III, S. 632) erst auf ca. 130°, dann auf ca. 160° (NIEMENTOWSKI, *B.* 27, 1401). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Schmilzt noch nicht bei 350°. Unlöslich in Wasser und den meisten organischen Lösungsmitteln, sehr wenig löslich in siedendem Amylalkohol und Eisessig; unlöslich in Säuren, löslich in Alkalilauge.

Verbindung  $C_{10}H_{10}O_5N_2$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoessäure (s. o.) mit Äthylacetessigester (Bd. III, S. 691) (N., *B.* 27, 1402). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 345°. Sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln; löslich in Alkalien, unlöslich in Mineralsäuren.

**2-Amino-4-methyl-benzamid, 2-Amino-p-tolylsäure-amid**  $C_8H_9ON_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Bei 2—3-stdg. Kochen von 2 Gew.-Tln. 2-Amino-4-methyl-benzonitril (s. u.) mit 1 Gew.-Teil Ätzkali in 40 Gew.-Teilen Wasser (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 10). — Blättchen. F: 146—147°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. —  $C_8H_9ON_2 + HCl + H_2O$ . Nadeln.

**2-Amino-4-methyl-benzonitril, 2-Amino-p-tolylsäure-nitril**  $C_8H_7N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Durch Behandeln von 2-Nitro-4-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 501) mit Zinn und Salzsäure (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 6) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (GLOCK, *B.* 21, 2662; BOGERT, HOFFMAN, *Am. Soc.* 27, 1295) bei gewöhnlicher Temperatur. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 94° (korr.) (B., H.), 94° (N.), 93° (G.). Flüchtig mit Wasserdampf; sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton und Benzol (N.). — Wird von konz. Salzsäure bei 180° in Kohlendioxyd, Ammoniak und m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) zerlegt (N.).

**2-Formamino-4-methyl-benzoessäure, 2-Formamino-p-tolylsäure**  $C_8H_9O_3N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoessäure (s. o.) mit Ameisensäure (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 18). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 183° unter Gasentwicklung zu schmelzen, wird aber erst bei 186—187° klar. Schwer löslich in siedendem Alkohol, fast unlöslich in Chloroform und Benzol. Sehr leicht löslich in Alkalien. — Bei der trocknen Destillation entsteht Form-m-toluidid (Bd. XII, S. 860).

**2-Acetamino-4-methyl-benzoessäure, 2-Acetamino-p-tolylsäure**  $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Kochen von 2-Amino-4-methyl-benzoessäure (s. o.) mit Essigsäureanhydrid, Waschen des Reaktionsproduktes mit Wasser und Umkrystallisieren aus wäBr. Alkohol (N., *J. pr.* [2] 40, 19). — Nadeln. F: 183°. Sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht in Chloroform und in siedendem Benzol.

**Nitril**  $C_{10}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . *B.* Aus dem 2-Amino-4-methyl-benzonitril (s. o.) und Essigsäureanhydrid (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 8; BOGERT, HOFFMAN, *Am. Soc.* 27, 1296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 133° (N.), 136° (korr.) (B., H.). Sehr

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „p-Tolylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

<sup>2)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform und Äther, schwer in Schwefelkohlenstoff und siedendem Ligroin (Kp: 100—120°) (N.; B., H.). — Gibt in 10%iger Kalilauge mit 3%iger Wasserstoffsuperoxydlösung 4-Oxo-2,7-dimethyl-chinazolindihydrid (Syst. No. 3568) (B., H.).

**2-Propionylamino-4-methyl-benzonitril, 2-Propionylamino-p-toluylsäure-nitril**  $C_{11}H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Propionsäureanhydrid (BOGERT, HOFFMAN, *Am. Soc.* 27, 1296). — Nadeln (aus Alkohol). F: 138° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, löslich in Benzol, Äther, schwer löslich in Gasolin.

**2-Isobutyrylamino-4-methyl-benzonitril, 2-Isobutyrylamino-p-toluylsäure-nitril**  $C_{11}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Isobuttersäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* 27, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 144° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Aceton, Chloroform, löslich in Alkohol, schwer löslich in Gasolin.

**2-Isovalerylamino-4-methyl-benzonitril, 2-Isovalerylamino-p-toluylsäure-nitril**  $C_{13}H_{16}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Isovaleriansäureanhydrid (B., H., *Am. Soc.* 27, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (korr.). Leicht löslich in Benzol, Aceton, Eisessig, Äther, Alkohol und Chloroform, löslich in Gasolin.

**2-Benzamino-4-methyl-benzonitril, 2-Benzamino-p-toluylsäure-nitril**  $C_{15}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und Benzoylchlorid (Bd. IX, S. 182) werden gesondert in Pyridin gelöst und die Lösungen gemischt (B., H., *Am. Soc.* 27, 1297). — Nadeln (aus Benzol). F: 145° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Benzol, Alkohol, schwer in Äther und Gasolin.

**2-[3-Nitro-benzamino]-4-methyl-benzonitril, 2-[3-Nitro-benzamino]-p-toluylsäure-nitril**  $C_{15}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) in Pyridin (B., H., *Am. Soc.* 27, 1297). — Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Alkohol, schwer in Gasolin.

**2-[4-Nitro-benzamino]-4-methyl-benzonitril, 2-[4-Nitro-benzamino]-p-toluylsäure-nitril**  $C_{15}H_{11}O_3N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CN$ . B. Aus 2-Amino-4-methyl-benzonitril (S. 485) und 4-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) in Pyridin (B., H., *Am. Soc.* 27, 1298). — Nadeln. F: 223° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, löslich in Benzol, Chloroform, schwer löslich in Äther und Gasolin.

**2-Carbäthoxyamino-4-methyl-benzamid, 2-Carbäthoxyamino-p-toluylsäureamid**  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen von je 3—5 g gepulvertem 2-Amino-4-methyl-benzamid (S. 485) mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) bis zur Bildung eines Teiges (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 51, 511). — Nadeln (aus Alkohol). F: 171°. Sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzol. — Zerfällt beim Erhitzen auf ca. 180° wie auch beim Lösen in heißer Kalilauge in Alkohol und 2,4-Dioxo-7-methyl-chinazolidintetrahydrid (Syst. No. 3591).

**N,N'-Bis-[5-methyl-2-carboxy-phenyl]-brenztraubensäureamidin**  $C_{18}H_{18}O_6N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot C(CO \cdot CH_3) \cdot N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 2-Amino-4-methyl-benzoesäure (S. 485) mit Brenztraubensäure (Bd. III, S. 608) in Toluollösung (KOWALSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 30, 1192). — Strohgelbe oder graue Nadelchen (aus Wasser oder Alkohol). F: 280° (Zers.). Unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig; leicht löslich in Säuren und Alkalien.

**5-Chlor-2-amino-4-methyl-benzoesäure, 5-Chlor-2-amino-p-toluylsäure<sup>1)</sup>**  $C_9H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Chlor-2-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 503) durch Reduktion mit Eisenpulver und wenig verd. Salzsäure (CLAUS, BÖCHER, *A.* 265, 359). — Nadeln (aus Alkohol). F: ca. 220°.

**5-Nitro-2-amino-4-methyl-benzoesäure, 5-Nitro-2-amino-p-toluylsäure<sup>1)</sup>**  $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 505) mit konzentriertem alkoholischem Ammoniak im Druckrohr auf 180° (FILETTI, CROSA, *G.* 18, 303). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235—238°. Fast unlöslich in kaltem Wasser. — Zerfällt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 150° in Kohlendioxyd und 6-Nitro-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 877).

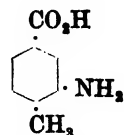
**eso-Nitro-2-amino-4-methyl-benzoesäure, eso-Nitro-2-amino-p-toluylsäure<sup>1)</sup>**  $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3)(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Verseifen der eso-Nitro-2-acetamino-4-methyl-benzoesäure (S. 487) mit Kalilauge (NIEMENTOWSKI, *J. pr.* [2] 40, 27). — Hellgelbe

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 488.

Nadelchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus wäßr. Alkohol). Erweicht bei 240° und schmilzt unter Zersetzung bei 245°. Unlöslich in Petroläther, fast unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform, sehr leicht in Alkohol und Aceton. —  $\text{KC}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Rotgelbe Nadeln.

**eso-Nitro-2-acetamino-4-methyl-benzoessäure, eso-Nitro-2-acetamino-p-toluylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NO}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Eintragen von 1 Tl. 2-Acetamino-4-methyl-benzoessäure (S. 485) in 6 Tle. Salpetersäure (D: 1,5) bei 15–25° (N., J. pr. [2] 40, 26). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. Sehr schwer löslich in Benzol, sehr leicht in Alkohol und Aceton.

**3-Amino-4-methyl-benzoessäure, 3-Amino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 502) mit Zinn und Salzsäure (ARRENS, Z. 1869, 104) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (KLOEPFEL, B. 26, 1733). Durch Reduktion von 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 505) mit Natriumamalgam (FILETI, CROSA, G. 18, 302). Aus dem Nitril (s. u.) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr bei 100° (BANSE, B. 27, 2163). — Nadeln. F: 164–165° (A.; F., C.). In Wasser ziemlich leicht löslich (A.). —  $\text{Cu}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_2$ . Grüner krystallinischer Niederschlag (A.). —  $\text{AgC}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (A.). —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . In Wasser äußerst leicht löslich (A.). —  $\text{Pb}(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N})_2$ . Pulveriger Niederschlag (A.). —  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ . Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol (CAHOURS, A. 109, 17). —  $2\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$  (CA.).



**Nitril**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3) \cdot \text{CN}$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-4-methyl-benzonitril (Bd. IX, S. 503) (BORSCHKE, BÖCKER, B. 36, 4359) oder von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzonitril (Bd. IX, S. 504) (BANSE, B. 27, 2163) mit Zinn und rauchender Salzsäure. — Prismen (aus Alkohol) von intensiv süßem Geschmack (BA.). F: 81° (Bo., Bö.), 81–82° (BA.). Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln, schwerer in Wasser (BA.). — Gibt durch Diazotierung in verd. Schwefelsäure und Verkothen der Diazoniumsalzlösung 3-Oxy-4-methyl-benzonitril (Bd. X, S. 238) (Bo., Bö.).

**6-Chlor-3-amino-4-methyl-benzoessäure, 6-Chlor-3-amino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NCl} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Reduktion der 6-Chlor-3-nitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 503) mit Zinn und alkoh. Salzsäure oder mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (CLAUS, DAVIDSEN, A. 265, 346). — Nadeln (aus Wasser). F: 220°. Fast unlöslich in Äther, leichter in Alkohol, schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei ca. 245° unter Zersetzung.

**6-Brom-3-amino-4-methyl-benzoessäure, 6-Brom-3-amino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{NBr} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man trägt allmählich eine wäßrige Lösung von Ferrosulfat in eine Lösung der 6-Brom-3-nitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 505) in überschüssigem Ammoniak ein und erhitzt das Gemisch auf dem Wasserbade (FILETI, CROSA, G. 18, 307). — Tafeln (aus Alkohol). F: 186–187°. Wenig löslich in Wasser und Äther, sehr schwer in Chloroform und Petroläther. — Beim Austausch der Aminogruppe gegen Brom entsteht 2,5-Dibrom-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 500).

**5-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoessäure, 5-Nitro-3-amino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus 3,5-Dinitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 506) durch Reduktion mit Schwefelammonium oder mit einer Lösung von 3 Mol.-Gew. Zinnchlorür in alkoh. Salzsäure (CLAUS, BEYSEN, A. 266, 235). — Citronengelbe Nadeln (aus Wasser). F: 214°. Sublimiert unzersetzt. Leicht löslich in Alkohol und Äther. —  $\text{NaC}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2 + \frac{5}{4}\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Mg}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystallwarzen. Ziemlich löslich in Wasser. —  $\text{Ca}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2)_2$ . Tiefgelbe Säulen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**6-Nitro-3-amino-4-methyl-benzoessäure, 6-Nitro-3-amino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Man sättigt eine Lösung von 2,5-Dinitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 506) in konzentriertem wäßrigem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff (C., B., A. 266, 232). — Gelbrote Säulen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung bei 220°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2)_2$ . Gelbbraune Blättchen oder Prismen.

**4-Aminomethyl-benzoessäure, Benzylamin-carbonsäure**(4)  $\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 3-stdg. Erhitzen von 10 g N-[4-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure (S. 489) mit 40 ccm konz. Salzsäure im Druckrohr auf 200° (GÜNTHER, B. 23, 1060). —

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

Gelbe Schuppen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol, Äther, Ligroin, Aceton und Benzol (Gü.). — Gibt mit Natrium in siedendem Amylalkohol ein Gemisch der beiden stereoisomeren Hexahydrobenzylamin-carbonsäuren-(4) (S. 304 u. 305) (EINHORN, LADISCH, A. 310, 194). —  $C_8H_9O_2N + HCl$ . Nadeln oder Prismen. Rhombisch (Gü.; vgl. MUTHMANN, Z. Kr. 21, 404; Groth, Ch. Kr. 4, 718). —  $2 C_8H_9O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelber amorpher Niederschlag (Gü.).

Nitril, 4-Cyan-benzylamin  $C_8H_8N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Eindampfen der wäßr. Lösung der N-[4-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure (S. 489) bis fast zur Trockne neben N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) (EHRlich, B. 24, 3368 Anm.). — Basisches Öl. —  $C_8H_8N_2 + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 274°. — Pikrat. Nadeln. F: 218°. —  $2 C_8H_8N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Rotgelbe Krystalle. F: 250° (Zers.).

4-[Dimethylamino-methyl]-benzoesäure, N,N-Dimethyl-benzylamin-carbonsäure-(4)  $C_{10}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch gelindes Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 4-Chlormethyl-benzamid (Bd. IX, S. 498) mit etwas mehr als 2 Mol.-Gew. Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) in 33%iger wäßriger Lösung und Verseifen des entstandenen 4-[Dimethylamino-methyl]-benzamids durch Kochen mit verd. Barytwasser (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, B. 28, 1142). — Kryställchen (aus verd. Alkohol). F: 235°. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. — Zerfällt mit Natriumamalgam in Dimethylamin und p-Toluylsäure (Bd. IX, S. 483). Beim Kochen eines Gemenges von 4-[Dimethylamino-methyl]-benzoesäure und 4-Chlormethyl-benzoesäure mit Natronlauge entsteht  $\alpha$ -Dimethylamino-dibenzyl-dicarbonensäure-(4,4') (S. 571). —  $2 C_{10}H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle (aus heißem Wasser). F: 220–224°.

Amid  $C_{10}H_{14}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Blätter. F: 144°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (F., M., B. 28, 1142).

Nitril, Dimethyl-[4-cyan-benzyl]-amin  $C_{10}H_{12}N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Diazotieren von [4-Amino-benzyl]-dimethylamin (Bd. XIII, S. 175) und Behandeln der Diazoverbindung mit Kupfercyanür (F., M., B. 28, 1141). — Öl. —  $2 C_{10}H_{12}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadelchen.

4-[Diäthylamino-methyl]-benzoesäure, N,N-Diäthyl-benzylamin-carbonsäure-(4)  $C_{12}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Chlormethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 498) und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) (EINHORN, B. 29, 1594; D. R. P. 91812; Frdl. 4, 1319; E., PAPASTAVROS, A. 310, 207). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 150°. — Bei der Reduktion mit Natrium und Amylalkohol entstehen die beiden stereoisomeren N,N-Diäthyl-hexahydrobenzylamin-carbonsäuren-(4) (S. 305). Natriumamalgam bewirkt in wäßr. Lösung Spaltung in Diäthylamin und p-Toluylsäure (Bd. IX, S. 483). —  $C_{12}H_{17}O_2N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol). F: 185°. Prismen (aus Wasser) mit  $2 H_2O$ . — Pikrat. Gelbe Nadeln. F: 174–176°. —  $C_{12}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Blättchen. F: 156°. —  $2 C_{12}H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Prismen (aus Wasser). F: 202–203°.

Äthylester  $C_{14}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Chlormethyl-benzoesäure-äthylester (Bd. IX, S. 498) und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in Alkohol (EINHORN, PAPASTAVROS, A. 310, 205). — Stark basisches Öl. Kp: 277–280°. Wird durch längeres Kochen mit Wasser verseift. —  $C_{14}H_{21}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 210°. —  $C_{14}H_{21}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 134°. —  $2 C_{14}H_{21}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Prismen (aus Alkohol). F: 213°.

Amid  $C_{12}H_{18}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Chlormethyl-benzamid durch Diäthylamin in siedendem Alkohol (E., P., A. 310, 207). — Blättchen. F: 152°. — Hydrochlorid. Krystalle (aus Alkohol). F: 208°.

4-Anilinomethyl-benzoesäure, N-Phenyl-[benzylamin-carbonsäure-(4)]  $C_{14}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Xylol, schwer in Chloroform und Benzol (FRIEDLÄNDER, MOSCZYC, B. 28, 1145).

Amid  $C_{14}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . F: 150°; leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Benzol, Wasser und Ligroin (F., M., B. 28, 1144).

Anilid  $C_{10}H_{10}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . F: 183°; leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser (F., M., B. 28, 1144).

Nitril, [4-Cyan-benzyl]-anilin  $C_{14}H_{11}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) und Anilin auf dem Wasserbade, neben etwas Bis-[4-cyan-benzyl]-anilin (S. 489) (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 105). — Nadeln (aus Ligroin). F: 86°. Unzersetzt destillierbar. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, sehr wenig in Wasser. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat neben 4-Cyan-benzaldehyd (Bd. X, S. 672) [4-Cyan-benzoesäure]-anilid (Bd. XII, S. 313). —  $C_{14}H_{11}N_2 + HCl$ . Blättchen (aus verd. Salzsäure). F: ca. 215° (Zers.). Leicht löslich in Wasser.

**N-[4-Carboxy-benzyl]-phthalamidsäure**  $C_{16}H_{13}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit 30%iger Natronlauge (GÜNTHER, B. 23, 1059). — Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 255°. Schwer löslich in den organischen Lösungsmitteln. — Salzsäure erzeugt bei 200° Benzylamin-carbonsäure-(4) (S. 487). —  $AgC_{16}H_{13}O_5N$ . Prismen.

**N-[4-Cyan-benzyl]-phthalamidsäure**  $C_{16}H_{13}O_5N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Durch Einw. von alkoh. Kali auf N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) (EHRICH, B. 34, 3368 Anm.). — Blättchen. Schmilzt bei 192° unter Schäumen und Rückbildung von N-[4-Cyan-benzyl]-phthalimid.

**Dibenzylamin-dicarbonensäure-(4,4)**  $C_{16}H_{15}O_4N = HN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H)_2$ . B. Das salzsaure Salz entsteht durch 2-stdg. Erhitzen von Bis-[4-cyan-benzyl]-amin (s. u.) mit rauchender Salzsäure auf dem Wasserbade (MOSES, B. 33, 2629). —  $C_{16}H_{15}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus viel Wasser). Schmilzt oberhalb 280°. Sehr wenig löslich in den organischen Lösungsmitteln.

**Dinitril, Bis-[4-cyan-benzyl]-amin, 4,4'-Dicyan-dibenzylamin**  $C_{16}H_{13}N_3 = HN(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . B. Durch Stehenlassen von 15 g 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) mit 130 g 10%igem alkoh. Ammoniak, neben Tris-[4-cyan-benzyl]-amin (s. u.) (MOSES, B. 33, 2628). — Säulen (aus Alkohol). Triklin pinakoidal (TRETZE, B. 33, 2628; C. 1901 II, 762; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 226). F: 105—106° (M.).

**Bis-[4-cyan-benzyl]-anilin**  $C_{22}H_{17}N_3 = C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_2$ . B. In geringer Menge neben [4-Cyan-benzyl]-anilin (S. 488) aus 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) und Anilin auf dem Wasserbade (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 107). — Krystalle (aus Alkohol). F: 181—182°. Unzersetzt destillierbar.

**Tris-[4-cyan-benzyl]-amin, 4,4',4''-Tricyan-tribenzylamin**  $C_{24}H_{18}N_4 = N(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN)_3$ . B. Neben Bis-[4-cyan-benzyl]-amin (s. o.) bei der Einw. von kaltem alkoholischem Ammoniak auf 4-Cyan-benzylchlorid (Bd. IX, S. 498) (MOSES, B. 33, 2629). —  $C_{24}H_{18}N_4 + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich ungefähr zwischen 270° und 280°.

**N.N-Dimethyl-N'-[4-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin**  $C_{16}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus 4-Cyan-benzylchlorid und N.N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) in Alkohol (O. FISCHER, WOLTER, J. pr. [2] 80, 111). — Gelbliche Blättchen (aus Benzol + Ligroin). F: 183°. Destilliert unzersetzt. Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich schwer in Petroläther, leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform. — Pikrat. Gelbe Nadeln.

**4-[Phenylnitrosamino-methyl]-benzonitril, N-Nitroso-N-[4-cyan-benzyl]-anilin, Phenyl-[4-cyan-benzyl]-nitrosamin**  $C_{17}H_{11}ON_2 = ON \cdot N(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus [4-Cyan-benzyl]-anilin (S. 488) in verd. Schwefelsäure mit Natriumnitritlösung unter Eiskühlung (O. F., W., J. pr. [2] 80, 106). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 90°. — Liefert in äther. Lösung mit alkoh. Salzsäure [4-Cyan-benzyl]-anilin zurück.

**N'-Nitroso-N.N-dimethyl-N'-[4-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin, [4-Dimethyl-amino-phenyl]-[4-cyan-benzyl]-nitrosamin**  $C_{16}H_{16}ON_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CN$ . B. Aus N.N-Dimethyl-N'-[4-cyan-benzyl]-p-phenylendiamin (s. o.) in salzsäurehaltiger Essigsäure mit Natriumnitrit (O. F., W., J. pr. [2] 80, 112). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 105—106°. — Liefert mit verd. Schwefelsäure bei Zusatz von etwas Natriumnitrit 4-Cyan-benzaldehyd (Bd. X, S. 672).

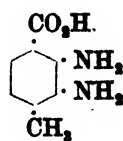
**3-Nitro-4-aminomethyl-benzoessäure, 2-Nitro-benzylamin-carbonsäure-(4)**  $C_8H_5O_4N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von 3 g N-[2-Nitro-4-cyan-benzyl]-phthalimid (Syst. No. 3214) mit 24 ccm rauchender Salzsäure und 12 ccm Eisessig im Druckrohr auf 150—160° (BANSE, B. 27, 2166). — Blättchen. Schmilzt bei 243° unter Zersetzung. Unlöslich in den organischen Lösungsmitteln. —  $C_8H_5O_4N_2 + HCl$ . Nadeln. F: 249—250° (Zers.).

**3-Nitro-4-[diäthylamino-methyl]-benzoessäure, N.N-Diäthyl-2-nitro-benzylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{11}H_{16}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-chlormethyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 504) mit Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) in alkoh. Lösung (ERNHORN, PAPASTAVROS, A. 310, 209). —  $C_{11}H_{16}O_4N_2 + HCl$ . Prismen (aus Alkohol). F: 225°.

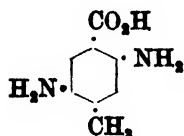
**3-Nitro-4-anilinomethyl-benzoessäure, N-Phenyl-2-nitro-benzylamin-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{11}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von 1 Mol.-Gew. 3-Nitro-4-chlormethyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 504) mit 4 Mol.-Gew. Anilin (BANSE, B. 27, 2164). — Orangefarbene Blättchen und Prismen (aus Benzol). F: 160° (Zers.). Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Ligroin und Wasser. —  $C_{14}H_{11}O_4N_2 + HCl$ . Tafeln (aus Alkohol). F: 209° (Zers.).



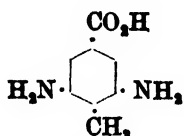
**2.3-Diamino-4-methyl-benzoessäure, 2.3-Diamino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 2.3-Dinitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 506) mit Zinn und konz. Salzsäure (CLAUS, JOACHIM, A. 266, 216). — Nadelchen (aus Wasser). F: 192° (CL., J.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (CL., J.). — Oxydation mit Eisenchlorid: KEHRMANN, B. 22, 1984. —  $Ba(C_8H_8O_2N_2)_2$  (bei 100°). Rötlichgelbe Blättchen (CL., J.).



**2.5-Diamino-4-methyl-benzoessäure, 2.5-Diamino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 2.5-Dinitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 506) mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, JOACHIM, A. 266, 218). — Nadeln (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in Alkohol.



**3.5-Diamino-4-methyl-benzoessäure, 3.5-Diamino-p-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 3.5-Dinitro-4-methyl-benzoessäure (Bd. IX, S. 506) mit Zinn und Salzsäure (CLAUS, JOACHIM, A. 266, 221; MARCKWALD, A. 274, 357). — Nadeln mit 1  $H_2O$  (M.). F: 212° (CL., J.). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol (CL., J.). Wird von salpetriger Säure intensiv gelb gefärbt (CL., J.). — Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, konz. Schwefelsäure und Glycerin entsteht 7-Amino-8-methyl-chinolin-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3437) (M.). —  $Ba(C_8H_8O_2N_2)_2$ . Blättchen (CL., J.). —  $C_8H_{10}O_2N_2 + H_2SO_4 + 3H_2O$ . Gelbe Nadeln (M.).



### 3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_{10}O_2$ .

1. **Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-propionsäure**  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 508).

#### Monoaminoderivate der $\beta$ -Phenyl-propionsäure.

##### Derivate der $\beta$ -[2-Amino-phenyl]-propionsäure.

**$\beta$ -[2-Benzamino-phenyl]-propionsäure, 2-Benzamino-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{18}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man reduziert 2-Benzamino-zimtsäure (S. 519) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam und schüttelt die erhaltene alkal. Lösung mit Benzoylchlorid (REISSERT, B. 38, 3424). — Krystalle. Beginnt bei ca. 153° zu schmelzen, ist aber erst bei 170° vollständig geschmolzen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, reichlich beim Erwärmen; leicht löslich in organischen Solvenzien.

**$\beta$ -[2-( $\omega$ -Phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, 2-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{18}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Stehen von 1 Tl. 2-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 519), gelöst in 50 Tln. Wasser unter Zusatz von Natronlauge, mit überschüssigem Natriumamalgam (PAAL, GANSER, B. 28, 3229). — Tafelchen (aus verd. Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Chloroform, Äther und Benzol.

**$\beta$ -[2-Äthylnitrosamino-phenyl]-propionsäure, 2-Äthylnitrosamino-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintragen von Natriumnitrit in eine saure, gut gekühlte Lösung von 2-Äthylamino-hydrozimtsäure [dargestellt durch Behandeln einer alkalischen Lösung von 2-Äthylamino-zimtsäure (S. 518) mit Natriumamalgam]; man reinigt den erhaltenen Niederschlag durch Waschen mit Wasser und Lösen in Benzol, versetzt das beim Verdampfen des Benzols zurückbleibende Öl mit Ligroin und kristallisiert die ausgeschiedene Säure wiederholt aus verd. Essigsäure um (E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 271). — Oblonge Blättchen. F: 78°. Zersetzt sich bei 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, weniger leicht in heißem Wasser. — Wird von Zinkstaub und Eisessig zu 2-[ $\alpha$ -Äthyl-hydrazino]-hydrozimtsäure  $H_2N \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2080) reduziert.

**$\alpha,\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[2-( $\omega$ -phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure,  $\alpha,\beta$ -Dibrom-2-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_4N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Man läßt 2-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 519), suspendiert in Chloroform, mit 2 At.-Gew. Brom einige Stunden im Dunkeln stehen (PAAL, GANSER, B. 28, 3229). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 227°. Leicht löslich in Alkohol und Essigester.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

$\beta$ -[3,5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-phenyl]-propionsäure, 3,5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimsäure  $C_{13}H_{12}O_8N_3 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 6,8-Dinitro-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(1)-äthylester (Syst. No. 3062) durch Oxydation mit Chromsäure in verd. Schwefelsäure und Essigsäure (VAN DORP, R. 23, 311). — Weiße Nadeln. F: 211° (Zers.). 100 g siedendes Wasser lösen 0,075—0,1 g. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in siedendem Alkohol; leicht löslich in konz. Schwefelsäure und in konz. Salpetersäure ohne Veränderung. — Liefert beim Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° 6,8-Dinitro-2-oxo-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3183).

Äthylester  $C_{14}H_{14}O_8N_3 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Lösen der 3,5-Dinitro-2-carbäthoxyamino-hydrozimsäure in einem Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure (v. D., R. 23, 313). — Nadeln (aus Alkohol). F: 134,5° (korr.).

$\beta$ -[3-Amino-phenyl]-propionsäure und ihre Derivate.

$\beta$ -[3-Amino-phenyl]-propionsäure, 3-Amino-hydrozimsäure  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 3-Nitro-hydrozimsäure (Bd. IX, S. 521) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, STEUDEMANN, B. 15, 846). — Krystalle (aus Wasser). F: 84—85°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Eisessig. —  $C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Nadeln oder Schuppen. Leicht löslich in Wasser.

$\beta$ -[3-( $\omega$ -Phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, 3-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-hydrozimsäure  $C_{16}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion von 3-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 521) mit Natriumamalgam (PAAL, GANSER, B. 28, 3230). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 180°.

$\beta$ -[4-Brom-3-amino-phenyl]-propionsäure, 4-Brom-3-amino-hydrozimsäure  $C_9H_9O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 4-Brom-3-nitro-hydrozimsäure (Bd. IX, S. 522) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, ZIMMERMANN, B. 13, 1684). — Prismen (aus Wasser). F: 117—119°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. —  $Ba(C_9H_9O_3NBr)_2$ . —  $C_9H_9O_3NBr + HCl$ . Nadeln.

$\alpha, \beta$ -Dibrom- $\beta$ -[3-( $\omega$ -phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure,  $\alpha, \beta$ -Dibrom-3-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-hydrozimsäure  $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure, suspendiert in Chloroform, und Brom (PAAL, GANSER, B. 28, 3230). — Täfelchen (aus Alkohol), Nadeln (aus Eisessig). F: 240°.

$\beta$ -[2,4,6-Tribrom-3-amino-phenyl]-propionsäure, 2,4,6-Tribrom-3-amino-hydrozimsäure  $C_9H_5O_3NBr_3 = H_2N \cdot C_6H_2Br_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-hydrozimsäure (s. o.), gelöst in verd. Schwefelsäure, und überschüssigem Bromwasser (V. MEYER, B. 28, 1268). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 188°.

$\beta$ -[4-Amino-phenyl]-propionsäure und ihre Derivate.

$\beta$ -[4-Amino-phenyl]-propionsäure, 4-Amino-hydrozimsäure  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 4-Nitro-hydrozimsäure (Bd. IX, S. 522) mit Zinn und Salzsäure (BUCHANAN, GLASER, Z. 1869, 195). Als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 606) in alkal. Lösung unter Verwendung von Platinelektroden neben p-Azoxyzimtsäure (Syst. No. 2214) (MARIE, C. r. 140, 1249). Durch elektrolytische Reduktion von 4-Amino-zimtsäure in alkal. Lösung unter Benutzung einer Quecksilberkathode (MARIE, C. r. 140, 1249). Durch Reduktion von 4-Amino-zimtsäure (S. 521) mit Natriumamalgam in möglichst neutral erhaltener Lösung oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (MIERSCH, B. 25, 2111). — Darst. Man trägt die heiße, ammoniakalische Lösung von 1 Mol.-Gew. 4-Nitro-hydrozimsäure in eine heiße, mit Ammoniak übersättigte Lösung von 6 Mol.-Gew. krystallisiertem Eisenvitriol ein, kocht das Gemisch 5 Minuten, dampft die filtrierte Lösung ein und neutralisiert vorsichtig mit Salzsäure (GABRIEL, STEUDEMANN, B. 15, 843). In ein Gemisch von 1 Tl. 4-Nitro-zimtsäure-äthylester und 3 Tln. Alkohol bringt man abwechselnd Zinkstaub und Salzsäure und beendet die Reduktion, ohne abzukühlen, möglichst rasch; das Gemisch bleibt noch 24 Stunden stehen; dann neutralisiert man die filtrierte Lösung durch Soda und fällt durch Natriumacetat das Zinkdoppelsalz der 4-Amino-hydrozimsäure (STÖHR, A. 225, 59). — Blättchen oder Prismen (aus Wasser). F: 131° (BU., GL.), 132° (MIERSCH). — Läßt sich durch Diazotierung und Verkothen in 4-Oxy-hydrozimsäure (Bd. X, S. 244) überführen (BU., GL.; STÖHR). Beim Austausch der Amino-gruppe gegen Chlor erhält man die 4-Chlor-hydrozimsäure (Bd. IX, S. 513) (MIERSCH), gegen Brom die 4-Brom-hydrozimsäure (Bd. IX, S. 515) (BU., GL.). Beim Schmelzen mit Kali entsteht fast ausschließlich 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149) (BARTH, A. 152, 99). —

$C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Vierseitige Prismen, leicht löslich in Wasser und Alkohol (Bu., Gl.). —  $2C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther) (Bu., Gl.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{15}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht beim Kochen von salzsaurer 4-Amino-hydrozimtsäure mit Alkohol (SALKOWSKI, B. 28, 1921). — Öl. Erstarrt unter  $0^\circ$ . —  $C_{11}H_{15}O_3N + HCl$ . Krystalle.

**Isoamylester**  $C_{14}H_{21}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_5H_{11}$ . B. Analog dem Äthylester (s. o.) (S., B. 28, 1921). — Öl. —  $C_{14}H_{21}O_3N + HCl$ . Nadeln.

**$\beta$ -[4-Dimethylamino-phenyl]-propionsäure, 4-Dimethylamino-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln von 4-Dimethylamino-zimtsäure-äthylester, in 70%igem Alkohol mit 3%igem Natriumamalgam (WEIL, M. 20, 908). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $104^\circ$ .

**$\beta$ -[4-Acetamino-phenyl]-propionsäure, 4-Acetamino-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch 5 Minuten langes Erwärmen von 1 Tl. 4-Amino-hydrozimtsäure mit 2 Tln. Essigsäureanhydrid im Wasserbade (GABRIEL, STEUDEMANN, B. 15, 844). — Nadeln oder Säulen (aus Wasser). F:  $143^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

**$\beta$ -[4-( $\omega$ -Phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure, 4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion von 4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure (S. 523) mit Natriumamalgam (PAAL, GANSER, B. 28, 3231). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $218^\circ$ . Fast unlöslich in Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff.

**$\beta$ -[3-Brom-4-amino-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-4-amino-hydrozimtsäure**  $C_9H_{10}O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Darst. Man kocht 20 Minuten lang 3-Brom-4-acetamino-hydrozimtsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure, verdampft zur Trockne, fügt zur Lösung des Rückstandes (nicht überschüssiges) Ammoniak und krystallisiert die ausgeschiedene Säure aus Wasser um (GABRIEL, B. 15, 2293). — Krystalle (aus Wasser). F:  $104-105^\circ$ . Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, sowie in Alkalien und Säuren. Läßt sich durch Entamidieren in 3-Brom-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 515) überführen.

**$\beta$ -[3-Brom-4-acetamino-phenyl]-propionsäure, 3-Brom-4-acetamino-hydrozimtsäure**  $C_{11}H_{12}O_3NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Versetzen einer wäbr. Lösung von 4-Acetamino-hydrozimtsäure mit 1 Mol.-Gew. Brom (G., B. 15, 2293). — Nadeln. F:  $159,5-160,5^\circ$ . Unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wenig löslich in Chloroform, leicht in Äther, warmem Alkohol, Benzol und Eisessig. — Zerfällt beim Kochen mit konz. Salzsäure in Essigsäure und 3-Brom-4-amino-hydrozimtsäure.

**$\alpha\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäure-methylester,  $\alpha\beta$ -Dibrom-4-dimethylamino-hydrozimtsäure-methylester**  $C_{12}H_{15}O_3NBr_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Dimethylamino-zimtsäure-methylester und Brom in Chloroform unter Eiskühlung (WEIL, M. 20, 903). — Farblose Krystalle<sup>1)</sup>. F:  $164-168^\circ$  (Zers.). Verändert sich beim Stehen an der Luft unter Gelbfärbung. Gibt beim Kochen mit Wasser, Kalilauge oder Alkohol  $\beta$ -[4-( $\omega$ -phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure-methylester (S. 523).

**$\alpha\beta$ -Dibrom- $\beta$ -[4-( $\omega$ -phenyl-ureido)-phenyl]-propionsäure,  $\alpha\beta$ -Dibrom-4-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_3N_2Br_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure mit Brom in Chloroform (PAAL, GANSER, B. 28, 3231). — Kügelchen oder Tafelchen (aus verd. Alkohol). Beginnt bei  $165^\circ$  sich zu zersetzen und schmilzt oberhalb  $200^\circ$ .

**$\beta$ -[2-Nitro-4-amino-phenyl]-propionsäure, 2-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure**  $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 2,4-Dinitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 524) mit wäbr. Schwefelammonium (GABRIEL, ZIMMERMANN, B. 12, 601). — Platten oder Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats (aus Wasser). F:  $137^\circ$  bis  $139^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in warmem Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Schwefelkohlenstoff (G., Z., B. 12, 601). Läßt sich durch Diazotierung des salzsäuren Salzes in Alkohol mit Äthylnitrit und Kochen der Diazoverbindung mit Alkohol in 2-Nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 521) überführen (G., Z., B. 12, 1681).

**$\beta$ -[3-Nitro-4-amino-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure**  $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 10 Minuten langem Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-4-acetamino-hydrozimtsäure (s. u.) mit 10 Tln. konz. Salzsäure (GABRIEL,

<sup>1)</sup> PFEIFFER, HAEFELIN, B. 55 [1922], 1782, konnten die Verbindung nur als zähen Sirup erhalten.

STEUDEMANN, B. 15, 844). — Orangerote Krystalle. F: 145°; löslich in Äther, Eisessig und warmem Alkohol oder Wasser, schwierig in Benzol, fast gar nicht in Schwefelkohlenstoff; löst sich in konz. Säuren und wird daraus durch Wasser gefällt (G., St.). — Gibt bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 3.4-Diamino-hydrozimtsäure (S. 507) (G., B. 15, 2291). Läßt sich durch Diazotierung, Erwärmen der Diazoverbindung mit Alkohol und Verseifung des entstandenen Äthylesters in 3-Nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 521) überführen (G., St.).

$\beta$ -[3-Nitro-4-acetamino-phenyl]-propionsäure, 3-Nitro-4-acetamino-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{13}O_6N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man trägt in kleinen Anteilen 0,5 Tle. feingeriebenes Kaliumnitrat in die Lösung von 1 Tl. 4-Acetamino-hydrozimtsäure in 10 Tln. konz. Schwefelsäure ein und gießt dann das Gemisch in das 10-fache Volumen Wasser (GABRIEL, STEUDEMANN, B. 15, 844). — Schwefelgelbe Nadeln (aus siedendem Wasser). F: 174°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, schwer in kaltem Wasser und Äther, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

$\beta$ -[3.5-Dinitro-4-amino-phenyl]-propionsäure, 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure  $C_9H_7O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen der Alkyläther-3.5-dinitro-hydro-p-cumarsäuren Alk. O ·  $C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 248) mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (STÖHR, A. 225, 87). — Dunkelgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 194°. Sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. Wird durch Kochen mit Salzsäure nicht verändert, beim Kochen mit Kalilauge erfolgt aber Zerlegung in Ammoniak und 3.5-Dinitro-hydro-p-cumarsäure. Liefert kein Diazoderivat. —  $NH_4C_9H_7O_6N_3$ . Rotgelbe Blätter. Wenig löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_9H_7O_6N_3)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Goldgelbe Blätter (aus heißem Wasser).

Methylester  $C_{10}H_{11}O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff oder durch Erhitzen des Methylesters der Methyläther-3.5-dinitro-hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 248) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (St., A. 225, 79, 89). — Rotgelbe Blätter (aus wäßr. Alkohol). F: 102°.

Äthylester  $C_{11}H_{13}O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3.5-Dinitro-4-amino-hydrozimtsäure beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung, oder beim Erhitzen des Äthylesters der Methyläther-3.5-dinitro-hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 248) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (St., A. 225, 90). — Goldgelbe Blätter. F: 95°.

#### $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure und ihre Derivate.

$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. POSNER, B. 38, 2316. — B. Bei mehrstündigem Kochen von Zimtsäure (Bd. IX, S. 573) mit überschüssiger alkoholischer Hydroxylaminlösung (POSNER, B. 38, 4309). Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimthydroxamsäureoximhydrat  $HO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot C(NH \cdot OH) \cdot OH$  (Syst. No. 1939) beim Kochen mit Wasser (P., B. 38, 4311; 40, 227). — Darst. Zur heißen Lösung von 60 g Natrium in 2 l Alkohol setzt man eine konzentrierte wäßrige Lösung von 180 g salzsaurem Hydroxylamin, filtriert nach dem Erkalten vom Kochsalz und kocht die Flüssigkeit 5 Stunden mit 180 g Zimtsäure; die erkaltete Flüssigkeit filtriert man von eventuell ausgeschiedener  $\beta$ -Hydroxylamino-hydrozimtsäure ab und destilliert die Hälfte des Alkohols ab; aus der erkalteten Lösung krystallisiert  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure aus (P., B. 38, 2320). — Harte krystallinische Aggregate (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 231° unter Zersetzung (P., B. 38, 2320). Schwer löslich in kaltem Alkohol und in Äther, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser und Alkohol; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (P., B. 38, 4312; 38, 2321). — Zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Zimtsäure (P., B. 38, 2321). Liefert in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit behandelt  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 249) (P., B. 38, 4313; 38, 2324). Geschmackslos (P., B. 38, 2321). —  $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2 + 2 H_2O$ . Blaßblauer krystallinischer Niederschlag, schwer löslich in Wasser; verliert bei 150° das Krystallwasser (P., B. 38, 2322). —  $AgC_9H_{10}O_3N$ . Weißer pulveriger Niederschlag. Schwer löslich in Wasser (P., B. 38, 2322). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). F: 217° bis 218°; sehr leicht löslich in Wasser (P., B. 38, 2321). —  $C_9H_{11}O_3N + 3 HCl$ . Nadelchen (aus konz. Salzsäure). Sintert bei 228°, ist bei 300° noch nicht völlig geschmolzen; sehr leicht löslich in Wasser, schwer in starker Salzsäure; verliert auch bei langem Erhitzen auf 100° nicht Chlorwasserstoff (P., B. 38, 2321). —  $2 C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4$ . Blättchen (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (P., B. 38, 2321).

$\beta$ -Acetamino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Acetamino-hydrozimtsäure  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 1-stdg. Kochen von  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure mit 10 Tln. Essigsäureanhydrid (P., B. 38, 2322). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 161—162°.

**$\beta$ -Benzamino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Benzamino-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure mit Benzoylchlorid und Natronlauge (POSNER, B. 36, 4312; 38, 2322). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 194—196° (P., B. 38, 2322).

**$\beta$ -Ureido- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Ureido-hydrozimtsäure**  $C_{16}H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen einer Lösung von 8 g  $\beta$ -Amino-hydrozimtsäure in 200 ccm Wasser mit einer Lösung von 6 g Kaliumcyanat in wenig Wasser auf dem Wasserbade (P., B. 38, 2323). — Durchsichtige Prismen (aus Wasser). F: 191° (Zers.). Der Schmelzpunkt variiert mit der Schnelligkeit des Erhitzens. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Phenylidihydrouracil  $OC \begin{smallmatrix} \text{NH} & \text{CO} \\ \text{NH} \cdot CH(C_6H_5) & \end{smallmatrix} CH_2$  (Syst. No. 3591). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 60—70° entstehen Cyanursäure (Syst. No. 3889) und Zimtsäure.

**$\beta$ -Anilino- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure, 4-Nitro- $\beta$ -anilino-hydrozimtsäure**  $C_{15}H_{14}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen einer Lösung von  $\beta$ -Brom-4-nitro-hydrozimtsäure (Bd. IX, S. 523) in absol. Alkohol mit überschüssigem Anilin (BASLER, B. 17, 1501). — Orangegelbe Säulen (aus Essigsäure). F: 120—122°. Leicht löslich in warmem Alkohol, in Benzol, in warmem Chloroform, Äther, schwer in Ligroin und in heißem Wasser. Bildet Salze mit Säuren und Basen; die Verbindungen mit Säuren werden durch Wasser zerlegt. — Ammoniumsalz. Gelbe Nadeln. F: 150—156°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Äthylester**  $C_{17}H_{16}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Anilin auf  $\beta$ -Brom-4-nitro-hydrozimtsäure-äthylester oder beim Esterifizieren der 4-Nitro- $\beta$ -anilino-hydrozimtsäure (B., B. 17, 1502). — Orangegelbe Würfel (aus Alkohol). F: 78°.

#### $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure und ihre Derivate.

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Amino-hydrozimtsäure,  $\beta$ -Phenyl-alanin**, gewöhnlich schlechthin Phenylalanin genannt  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure, d-Phenylalanin**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus linksdrehender  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 516) und 25%igem wäbr. Ammoniak (E. FISCHER, CARL, B. 39, 4002). Aus dl-Phenylalanin (S. 498) durch partielle Vergärung mit einem Überschuß lebender Hefe bei Gegenwart von Zucker (EHRlich, Bio. Z. 8, 443; C. 1908 I, 1632). Man erwärmt 50 g Formyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit 102 g wasserfreiem Brucin (Syst. No. 4792) in 600 ccm siedendem Methylalkohol im Wasserbade, läßt die Mischung, aus der sich schon in der Hitze das Brucinsalz des Formyl-d-phenylalanins ausscheidet, 12 Stdn. im Eisschrank stehen, krystallisiert das Salz aus Methylalkohol um, zersetzt es mit kalter Natronlauge und kocht das so erhaltene Formyl-d-phenylalanin mit n-Bromwasserstoffsäure (E. FISCHER, SCHÖELLER, A. 357, 4, 7). Man löst 1,3 g Benzoyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit 1,4 g Cinchonin (Syst. No. 3513) in 350 ccm siedendem Wasser; es krystallisiert das Cinchoninsalz des Benzoyl-d-phenylalanins (Syst. No. 3513) aus, während das Salz des Benzoyl-l-phenylalanins in Lösung bleibt; man zerlegt das auskrystallisierte Salz mit Natronlauge und erhitzt das erhaltene Benzoyl-d-phenylalanin 10 Stdn. mit 120 Tln. 10%iger Salzsäure im Wasserbade (E. FISCHER, MOUTÉYRAT, B. 33, 2384, 2385). — Blättchen (aus Wasser). Schmilzt (bei raschem Erhitzen) bei 283—284° (korr.) unter Gasentwicklung (E. F., M.). Löslich in 35,5 Tln. Wasser von 16° (E. F., M.); fast unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Methylalkohol (E. F., SCH.).  $[\alpha]_D^{25} = +35,08^\circ$  (in Wasser; p = 2,03) (E. F., M.),  $[\alpha]_D^{25} = +35,0^\circ$  (in Wasser; 0,1390 g Substanz in 6,8342 g Lösung) (E. F., SCH.);  $[\alpha]_D^{25} = +7,07^\circ$  (in 18%iger Salzsäure; p = 3,5) (E. F., M.). Zur elektrolytischen Dissoziation vgl. die Angaben bei l-Phenylalanin, S. 497. — Gibt, in bromwasserstoffsaurer Lösung mit Brom und Stickoxyd oder mit Natriumnitrit unter Kühlung behandelt, in der Hauptsache die rechtsdrehende  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 515) (E. F., SCH.). Verbindet sich in natronalkalischer Lösung mit Phenylisocyanat zu Anilinoformyl-d-phenylalanin (S. 495) (E. F., M.). — Schmeckt süß (E. F., SCH., A. 357, 11). — Bromwasserstoffsäures Salz. Nadeln (aus Alkohol durch Äther) (E. F., SCH.).

**Formyl-d-phenylalanin**  $C_{10}H_{11}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus d-Phenylalanin und wasserfreier Ameisensäure bei 100° (E. FISCHER, SCHÖELLER, A. 357, 10). Eine weitere Bildung siehe im vorangehenden Artikel. — Seidenglänzende Tafeln (aus Wasser). Erweicht gegen 163° (korr.), schmilzt gegen 167° (korr.). 1 Tl. löst sich in etwa 145 Tln. Wasser von 27°; ist im allgemeinen etwas leichter löslich als die inaktive Verbindung.  $[\alpha]_D^{25} = -75,43^\circ$  (in Alkohol; 0,2566 g Substanz in 6,1106 g Lösung).

**Benzoyl-d-phenylalanin**, linksdrehende  $\alpha$ -Benzyl-hippursäure  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. s. im Artikel d-Phenylalanin. — Nadeln (aus 200 Tln. heißem Wasser). F: 145—146° (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$ : —17,1° (0,756 g Substanz und 3 ccm n-Kalilauge in 11,939 g Lösung) (E. FISCHER, MOUNEYRAT, B. 33, 2384).

**Linksdrehende  $\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Anilinoformyl-d-phenylalanin**  $C_{16}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus d-Phenylalanin und Phenylisocyanat in n-Natronlauge unter Kühlung (E. F., M., B. 33, 2386). — Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser, Äther und Ligroin (E. F., M.).  $[\alpha]_D^{20}$ : —61,3° (in alkal. Lösung; p = 8,36) (E. F., M.; vgl. E. F., H. 33, 173 Anm.).

**Akt.  $\alpha$ -[ $\omega$ -( $\alpha$ -Naphthyl)-ureido]- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Naphthylaminoformyl-d-phenylalanin**  $C_{20}H_{19}O_3N_2 = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus d-Phenylalanin in Natronlauge durch  $\alpha$ -Naphthylisocyanat (Bd. XII, S. 1244) (NEUBERG, ROSENBERG, Bio. Z. 5, 458). — Nadeln. Erweicht bei 150° und schmilzt bei 155°.

b) **Linksdrehende  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure, l-Phenylalanin**  $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

**Vorkommen.** Geringe Mengen l-Phenylalanin finden sich in Keimpflanzen der Leguminosen, insbesondere wenn diese im Dunkeln entwickelt (etioliert) waren. So findet sich l-Phenylalanin in etiolierten Keimlingen von *Lupinus luteus* (SCHULZE, BARBIERI, B. 14, 1786; J. pr. [2] 27, 341; SCHU., NÄGELI, H. 11, 201; SCHU., H. 30, 285, 287; SCHU., WINTERSTEIN, H. 35, 307), in bei schwachem Tageslicht entwickelten und in etiolierten Keimlingen von *Lupinus albus* (SCHU., H. 20, 315; 22, 422; 30, 274, 276; WASSILJEW, L. V. St. 55, 53; SCHU., WI., H. 35, 214, 307; 45, 55; SCHU., CASTORO, H. 38, 230), in etiolierten Keimlingen von *Vicia sativa* (SCHU., H. 17, 209; 30, 262; SCHU., WINTERSTEIN, H. 35, 216; 45, 49) und von *Phaseolus vulgaris* (MENOZZI, R. A. L. [4] 4, 153; C. 1888, 378). Über wahrscheinliches Vorkommen geringer Mengen von l-Phenylalanin in etiolierten Keimpflanzen von *Lupinus angustifolius* L. vgl. SCHU., H. 22, 431, von *Pisum sativum* vgl. SCHU., H. 30, 269, von *Soja hispida* vgl. SCHU., H. 12, 408, von *Cucurbita Pepo* vgl. SCHU., H. 20, 310. Phenylalanin wurde auch in unreifen Samen von *Lupinus luteus*, *Lupinus albus*, *Lupinus angustifolius* und *Robinia Pseudacacia* nachgewiesen (WAS., Ber. Dtsch. Botan. Ges. 26a, 455). l-Phenylalanin findet sich wahrscheinlich im Harn von Hunden bei Phosphorvergiftung (ABDERHALDEN, BARKER, H. 42, 526).

**Bildung durch Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte.** l-Phenylalanin entsteht bei der Hydrolyse vieler pflanzlicher Proteine durch Säuren. Es wurde erhalten bei der Hydrolyse von Leukosin aus Weizenkorn (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Legumelin aus Erbsensamen (Syst. No. 4811) (O., HEYL, C. 1908 II, 1937), Legumin (Syst. No. 4812) aus Erbsensamen (O., CL., C. 1907 II, 615; Fr. 48, 698), aus Wickensamen (O., H., C. 1908 II, 1368), Vignin aus *Vigna sinensis* (Syst. No. 4812) (O., H., C. 1908 II, 1188), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (O., CL., C. 1908 I, 50; Fr. 48, 628), Phaseolin aus Gartenbohnen (*Phaseolus vulgaris*) (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BARKIN, H. 47, 355; O., CL., C. 1908 I, 1188; Fr. 48, 108), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (SCHULZE, BARBIERI, B. 16, 1714; H. 9, 101; WINTERSTEIN, PANTANELLI, H. 45, 67; ABDERHALDEN, HERRICK, H. 45, 485), Vicilin aus Erbsensamen (Syst. No. 4812) (O., H., C. 1908 II, 1937), Amandin aus *Prunus Amygdalus* var. *dulcis* (Syst. No. 4812) (O., CL., C. 1908 I, 1188), Excelsin aus Paranüssen (Syst. No. 4812) (O., CL., C. 1907 II, 1799; Fr. 48, 622), krystallisiertem Globulin (Edestin) aus Kürbissamen (Syst. No. 4812) (ABD., BERGHAUSEN, H. 49, 16; O., CL., C. 1908 I, 50; Fr. 49, 152; vgl. SCHU., BA., B. 16, 1712; H. 9, 72), Edestin aus Hanfsamen (ABD., H. 37, 504), aus Baumwollensamen (ABD., ROSTOSKI, H. 44, 273), aus Sonnenblumensamen (ABD., REINBOLD, H. 44, 290), Glutenin aus Weizenmehl (Syst. No. 4812a) (ABD., MALIGNEAU, H. 48, 514; O., CL., C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Weizenprolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, H. 44, 277; O., CL., C. 1907 I, 485; Fr. 47, 81), Roggenprolamin (Roggengliadin) (Syst. No. 4813) (O., CL., C. 1908 I, 1189), Hordein aus Gerstenmehl (Syst. No. 4813) (O., CL., C. 1907 II, 1799; Fr. 47, 596; KLEINSCHMITT, H. 54, 118), Zein aus Maismehl (Syst. No. 4813) (LANGSTEIN, H. 37, 512; O., CL., C. 1908 I, 1189), dem Protein aus dem Samen von *Picea excelsa* (ABD., TERUUCHI, H. 45, 478). l-Phenylalanin entsteht aus den Eiweißstoffen des Samens von *Croton Tiglium* durch Einw. eines darin enthaltenen proteolytischen Enzyms (SOURTI, PARROZZANI, G. 37 I, 504).

l-Phenylalanin entsteht ferner bei der Säurehydrolyse vieler tierischer Proteine, so von Ovalbumin (Syst. No. 4825) (E. FISCHER, H. 33, 412; ABDERHALDEN, PREGL, H. 46, 30; LEVENE, BRATTY, C. 1907 II, 614; SKRAUP, HUMMELBERGER, M. 30, 139; O., JONES, LEAVENWORTH, C. 1908 II, 39), Serumalbumin aus Pferdeblut (Syst. No. 4826) (ABD., H. 37, 498), Lactalbumin aus Kuhmilch (Syst. No. 4827) (ABD., PRIBRAM, H. 51, 414), BENCE-



JONESSCHEM Eiweißstoff (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, H. 46, 135), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 371, 374), Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, H. 51, 408), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (ABD., H. 44, 43; LAMPEL, SKRAUP, M. 30, 365, 373), Thyreoglobulin aus der Schilddrüse von Ochsen (Syst. No. 4828) (NÜRNBERG, Bio. Z. 18, 102, 110), Protalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, C. 1906 I, 766), Protalbinsäure (SKRAUP, HUMMELBERGER, M. 30, 139) und Lysalbinsäure aus Ovalbumin (Syst. No. 4830) (SKR., HU., M. 30, 141), Protalbinsäure und Lysalbinsäure aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4830) (LAMPEL, SKRAUP, M. 30, 373, 374), Plastein aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, VAN SLYKE, Bio. Z. 18, 473), von Witte-Pepton (Syst. No. 4831) (LEV., v. SL., Bio. Z. 18, 457), Pepton aus Ovalbumin (Syst. No. 4831) (SKR., HU., M. 30, 142), Pepton aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4831) (LA., SKR. M. 30, 374), Thymushiston (Syst. No. 4832) (ABD., RONA, H. 41, 282), Glutin (Gelatine) (Syst. No. 4836) (SCHULZE, H. 9, 121; E. FISCHER, LEVENE, ADERS, H. 35, 79; SKR., v. BICHLER, M. 30, 478; HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 149, 42), Elastin (Syst. No. 4837) (ABD., SCHITTENHELM, H. 41, 298), Keratin aus Rinderhorn (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, DÖRPFINGHAUS, H. 36, 477), aus Hammelhorn (ABD., VOITINOVICI, H. 52, 351), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, H. 52, 467), der Substanz der Eihaut von Scyllium stellare (Syst. No. 4837) (PREGL, H. 56, 9), von Fibroin aus verschiedenen Seidenarten (Syst. No. 4837) (E. FI., SKITA, H. 33, 188; ABD., RILLIET, H. 58, 340; ABD., BEHREND, H. 59, 237; ABD., BRAHM, H. 61, 258; ABD., SINGTON, H. 61, 260; ABD., BROSSA, H. 62, 130; ABD., SPACK, H. 62, 132; SUZUKI, YOSHIMURA, INOUE, C. 1909 II, 631), Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (ABD., WORMS, H. 62, 143), kristallisiertem Oxyhämoglobin (Syst. No. 4840) aus Pferdeblut (E. FISCHER, ABD., H. 36, 275; ABD., H. 37, 493) und aus Hundeblut (ABD., BAUMANN, H. 51, 402), Nucleoproteid aus Leber (Syst. No. 4842) (WOHLGEMUTH, H. 44, 538), aus Milz (LEVENE, MANDL, Bio. Z. 5, 37), Casein aus Kuhmilch (Syst. No. 4845) (E. FI., H. 33, 171; ABD., H. 44, 23), aus Ziegenmilch (ABD., SCHITTENHELM, H. 47, 460), Vitellin (aus Eigelb) (Syst. No. 4846) (ABD., HUNTER, H. 48, 505; HUGOUNENQ, C. r. 142, 174; A. ch. [8] 8, 133; LEVENE, ALSBERG, C. 1906 II, 1343; OSBORNE, JONES, C. 1909 I, 1766), Paramucin (Syst. No. 4847) (PREGL, H. 58, 232), Ovomucoid (Syst. No. 4847) (ABD., H. 44, 44), Clupeovin aus Heringsrogen (Clupea Harengus) (HU., C. r. 143, 693). l-Phenylalanin wurde ferner erhalten: Bei der sauren Hydrolyse von Muskeln der Jakobsmuschel (*Pectens irradians*) (OSBORNE, JONES, C. 1909 I, 1771), von Seidenspinnerräupen (ABD., DEAN, H. 59, 173) und Seidenspinnerschmetterlingen (ABD., WEICHARDT, H. 59, 175), des Heilbutts (*Hippoglossus vulgaris*) (O., HEYL, C. 1909 I, 92), von Hühnerfleisch (O., HEYL, C. 1908 II, 1368), der koagulierbaren Eiweißstoffe des Colostrums (WINTERSTEIN, STRICKLER, H. 47, 67), von Muskeln ägyptischer Mumien (ABD., BRAHM, H. 61, 419). Tabellarische Übersicht über die Ausbeute an l-Phenylalanin bei der Säurehydrolyse verschiedener Eiweißstoffe s. in ABDERHALDEN'S Biochemischem Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 669. Phenylalanin entsteht bei mehrwöchiger Verdauung von Fibrin mit Papayotin (EMMERLING, B. 35, 697). Bei protrahierter Verdauung von Ovalbumin mit Pepsin in Gegenwart von Schwefelsäure (LANGSTEIN, B. Ph. P. 2, 233; vgl. SALASKIN, KOWALEVSKY, H. 38, 571). Bei protrahierter Verdauung von Hämoglobin aus Pferdeblut mit Hundemagensaft in Gegenwart von Salzsäure (SAL., KOW., H. 38, 580). Durch Verdauung von Casein (und anderen Proteinen) mit Pankreatin und Hydrolyse des entstandenen Polypeptids mit Salzsäure (E. FISCHER, ABDERHALDEN, H. 39, 82, 92). Bei der nacheinanderfolgenden Verdauung von Casein durch Pepsinsalzsäure und Pankreatin (E. FI., ABD., H. 40, 218). Bei der Reifung des Emmentaler Käses (WINTERSTEIN, H. 41, 501; WIL., BISSEGER, H. 47, 30). Bei der Selbstverdauung der Pankreas und der Leber (LEVENE, H. 41, 397, 400; KUTSCHER, LOHMANN, H. 44, 384).

**Bildung durch Zerlegung von dl-Phenylalanin.** Man behandelt Formyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit Brucin in Methylalkohol, trennt die entstandenen Brucinsalze durch Kristallisation (das Salz des Formyl-d-phenylalanins ist schwerer löslich), zerlegt das Brucinsalz des Formyl-l-phenylalanins mit Natronlauge und spaltet das so erhaltene Formyl-l-phenylalanin mit Salzsäure (E. FISCHER, SCHÖELLER, A. 357, 4). *Darst.* Man löst 50 g Formyl-dl-phenylalanin und 102 g wasserfreies Brucin in 600 ccm siedendem Methylalkohol und filtriert nach 12-stdg. Stehen im Eisschrank (unter Ausschluß von Feuchtigkeit) von ausgeschiedenem Brucinsalz des Formyl-d-phenylalanins ab. Aus der Mutterlauge kristallisiert bei 8-tägigem Stehen im Eisschrank das Brucinsalz des Formyl-l-phenylalanins aus; eine weitere Menge des Salzes erhält man durch Eindampfen des Filtrats im Vakuum, Lösen des Rückstandes in der 8-fachen Menge Wasser bei 60° und 8–10-tägiges Stehenlassen der Flüssigkeit im Eisschrank. Man reinigt das Brucinsalz des Formyl-l-phenylalanins durch Umkristallisieren aus 8 Tln. Wasser unter Impfung mit einigen Kryställchen des Brucinsalzes. Man löst 60 g Brucinsalz in 500 ccm Wasser von 60°, kühlt auf 5° ab, versetzt sofort mit 104 ccm n-Natronlauge, saugt das ausgeschiedene Brucin ab und fällt das in Lösung befindliche Formyl-l-phenylalanin mit 20 ccm 5 n-Salzsäure. Man kocht 10 g der Formylverbindung 1 Stde. mit 150 g n-Bromwasserstoff-

säure, dampft bei 10—15 mm zur Trockne, löst das rohe Hydrobromid des 1-Phenylalanins in der 30-fachen Menge absol. Alkohol, fällt das freie 1-Phenylalanin durch Zutropfen von etwas überschüssigem konz. Ammoniak, wäscht es mit warmem Alkohol und krystallisiert aus 30 Tln. heißem Wasser um (E. FISCHER, SCHOELLER, A. 357, 4, 7).

*Isolierung aus Keimpflanzen.* Vgl. darüber: SCHULZE, BARBIERI, B. 14, 1786; J. pr. [2] 27, 341; SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 35, 211; ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 516.

*Isolierung aus Eiweißspaltungsgemischen.* Vgl. darüber E. FISCHER, H. 33, 152; E. FISCHER, ABDERHALDEN, H. 36, 273; OSBORNE, JONES, C. 1910 II, 839; vgl. ferner ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 472.

*Physikalisches Verhalten.* 1-Phenylalanin krystallisiert aus konzentrierten warmen wäßrigen Lösungen in Blättchen, aus verdünnten wäßrigen Lösungen in wasserhaltigen Nadeln (SCHULZE, BARBIERI, B. 14, 1786; J. pr. [2] 27, 343; SCHU., H. 9, 84; SCHU., WINTERSTEIN, H. 35, 218 Anm. 1). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, wenig in Alkohol (SCHU., BA., B. 14, 1786; J. pr. [2] 27, 343) und Methylalkohol (E. FISCHER, SCHOELLER, A. 357, 11). 1 Tl. 1-Phenylalanin löst sich in 32,4 Tln. Wasser von 25° (E. FI., SCHOE., A. 357, 11). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei ca. 278° (Zers.), 283° (korr.) (Zers.) (E. FI., SCHOE., A. 357, 11); zersetzt sich bei 275—280° (SCHU., H. 9, 84). Sublimiert bei sehr vorsichtigem Erhitzen zum großen Teile unzersetzt (SCHU., BA., J. pr. [2] 27, 343).  $[\alpha]_D^{25}$ : —35,3° (in Wasser; 2 g in 100 ccm Lösung) (SCHU., H. 9, 85);  $[\alpha]_D^{25}$ : —35,14° (in Wasser; 0,1357 g Substanz in 7,0397 g Lösung) (E. FI., SCHOE., A. 357, 9). Konstante der sauren Dissoziation  $k_a$  bei 25°:  $2,5 \times 10^{-9}$  (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Hydrolysegrad des Natriumsalzes), der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 25°:  $1,3 \times 10^{-12}$  (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteltem Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (KANITZ, C. 1907 II, 697). Wird in wäßr. Lösung durch Mercurinitrat gefällt; Anwesenheit von viel Leucin verhindert die Fällung (SCHU., H. 9, 77; SCHU., WINTERSTEIN, H. 35, 212). Wird in 5%iger wäßriger angesäuerter Lösung durch Phosphorwolframsäure gefällt (SCHU., WI., H. 33, 574); zur Fällbarkeit durch Phosphorwolframsäure vgl. auch SCHU., WI., H. 35, 213; LEVENE, BEATTY, H. 47, 150.

*Chemisches und biochemisches Verhalten.* 1-Phenylalanin wird durch 48-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Bariumhydroxyd und 20 Tln. Wasser auf 155—160° vollständig racemisiert (E. FISCHER, H. 33, 173; vgl. SCHU., H. 9, 119; SCHU., BOSSHARD, H. 10, 137). Bei der trocknen Destillation des 1-Phenylalanins entstehen Wasser, CO<sub>2</sub>,  $\beta$ -Phenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1096) und 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<NH—CO>CH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (Syst. No. 3595) (SCHU., BA., B. 14, 1788; J. pr. [2] 27, 345; B. 16, 1712; SCHU., H. 9, 84). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds auf (E. FISCHER, H. 33, 174); bei durchgreifender Oxydation wird Benzoesäure gebildet (SCHU., BA., B. 14, 1788; J. pr. [2] 27, 345). 1-Phenylalanin schmeckt leicht bitter (E. FISCHER, SCHOELLER, A. 357, 11). Fault langsam in Berührung mit Kloakenschlamm, dabei Phenyllessigsäure (Bd. IX, S. 431) liefernd (BAUMANN, H. 7, 284; vgl. NENCKI, M. 10, 521). Bei der Einw. von Hefe in gärender Zuckerlösung entsteht  $\beta$ -Phenyl-äthylalkohol (Bd. VI, S. 478) (EHRlich, B. 40, 1047). 1-Phenylalanin geht im Organismus des Alkaptonurikers größtenteils in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (FALTA, LANGSTEIN, H. 37, 515; vgl. dazu NEUBAUER, FALTA, H. 42, 89; BLUM, A. Pth. 59, 284; NEUBAUER, C. 1909 II, 50). Über das Verhalten von 1-Phenylalanin im Tierkörper vgl. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 674, 690, 691.

*Salze.* Cu(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>. Blaßblaue Schuppen. Unlöslich in Wasser (SCHULZE, BARBIERI, B. 14, 1787; J. pr. [2] 27, 344; SCHU., H. 9, 84). — C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>N + HCl. Prismen. Löslich in Alkohol (SCHU., BA., B. 14, 1787; J. pr. [2] 27, 344). — Phosphorwolframat. Krystallblättchen (aus heißem Wasser). In 100 Tln. Wasser von 15—16° lösen sich 0,73 Tle.; leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und überschüssiger Phosphorwolframsäure (SCHU., WINTERSTEIN, H. 35, 213).

*[1-Phenylalanin]-äthylester* C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N = H<sub>2</sub>N·CH(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)·CO<sub>2</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. B. Aus 1-Phenylalanin und Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (E. FISCHER, SCHOELLER, A. 357, 14). Man kocht Formyl-1-phenylalanin mit n-Salzsäure, dampft die Lösung unter etwa 15 mm Druck ein und verestert den Rückstand mit absol. Alkohol und Chlorwasserstoff (E. F., LUNIAK, B. 42, 4753). — Gleicht dem dl-Phenylalanin-äthylester (S. 499) (E. F., SCH.). Das Hydrobromid wird in bromwasserstoffsaurer Lösung durch Brom und Stickoxyd unter Kühlung in den Äthylester der rechtsdrehenden  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 516) übergeführt (E. F., SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Leicht löslich in Alkohol und Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : —7,6° (in Wasser; 0,3034 g Substanz in 9,6752 g Lösung) (E. F., SCH.). — Hydrobromid. Nadeln (E. F., SCH.).

[1-Phenylalanyl]-glycin  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . (Vielleicht optisch nicht ganz einheitlich.) B. Aus rechtsdrehendem (vielleicht optisch nicht ganz einheitlichem)  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycin (Bd. IX, S. 516) und wäbrigem 25%igem Ammoniak neben Cinnamoylglycin (Bd. IX, S. 588) (E. FISCHER, SCHOELLER, A. 357, 18). — Nadeln (aus Methylalkohol + Essigester). Sintert bei schnellem Erhitzen gegen  $219^\circ$ , schmilzt nicht ganz konstant gegen  $224^\circ$  (korr.) unter Zersetzung. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+54,20^\circ$  (in Wasser; 0,1892 g Substanz in 7,8402 g Lösung). — Läßt sich durch Behandlung mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff und Behandlung des entstandenen Esters mit alkoh. Ammoniak in 3,6-Dioxo-2-benzyl-piperazin (Syst. No. 3591) überführen. — Schmeckt anfangs fade und nachher schwach bitter.

Formyl-1-phenylalanin  $C_{10}H_{11}O_3N = OHC \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. s. im Artikel 1-Phenylalanin, S. 496. — Tafeln (aus Wasser). Erweicht gegen  $163^\circ$  (korr.), schmilzt gegen  $167^\circ$  (korr.);  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+75,2^\circ$  (in Alkohol; 0,254 g Substanz in 6,0896 g Lösung) (E. F., SCH., A. 357, 6).

Chloracetyl-1-phenylalanin  $C_{11}H_{13}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus 1-Phenylalanin in natronalkalischer Lösung und einer äther. Lösung von Chloracetylchlorid unter Kühlung (E. F., SCH., A. 357, 20). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht gegen  $123^\circ$  (korr.), schmilzt gegen  $126^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und Chloroform, weniger löslich in Äther, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+51,80^\circ$  (in Wasser; 0,1485 g Substanz in 4,0872 g Lösung).

Glycyl-1-phenylalanin  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus Chloracetyl-1-phenylalanin und 25%igem wäbrigem Ammoniak bei  $37^\circ$  (E. F., SCH., A. 357, 21). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen gegen  $267^\circ$  (korr.) unter Zersetzung. Löslich in etwa 15–20 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in Essigester, Chloroform, Benzol und Äther.  $[\alpha]_D^{20}$ :  $+42,0^\circ$  (0,135 g Substanz in 7,0758 g Lösung). — Läßt sich durch Einw. von Methylalkohol und Chlorwasserstoff und Behandlung des entstandenen Esters mit alkoh. Ammoniak in 3,6-Dioxo-2-benzyl-piperazin (Syst. No. 3591) überführen. — Schmeckt bitter.

c) *Inaktive  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure, dl-Phenylalanin*  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

B. Aus inakt.  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. IX, S. 516) und wäbr. 25%igem Ammoniak bei 3–4-tägigem Stehen oder 3-stdg. Erhitzen im Druckrohr auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, B. 37, 3064). Durch Erhitzen von inakt.  $\beta$ -Phenyl-milchsäure-nitril (Bd. X, S. 257) mit 10%iger alkoholischer Ammoniaklösung und Behandeln des entstandenen Phenylalanin-nitrils (S. 500) mit Salzsäure (ERLENMEYER sen., LIPP, A. 219, 188, 194). Durch Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) mit konz. Ammoniak am Rückflußkühler entsteht das Amid des Phenacetyl-phenylalanins  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$  (S. 502), das mit verd. Salzsäure oder Natronlauge zu Phenacetyl-phenylalanin (S. 502) hydrolysiert wird; letzteres liefert beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf  $150^\circ$  Phenylalanin (ERLENMEYER jun., B. 30, 2977; 31, 2238; E. jun., KUNLIN, A. 307, 154, 158; vgl. PLÖCHL, B. 16, 2822). Durch Reduktion von  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) in wäbr. Suspension mit der berechneten Menge 2%igen Natriumamalgams (E. jun., A. 275, 15; E. FISCHER, MOUNEYBAT, B. 33, 2383) und 8-stdg. Kochen des entstandenen Benzoyl-phenylalanins (S. 501) mit 125 Tln. 10%iger Salzsäure (E. F., M.; vgl. E. jun., A. 275, 17). Durch Erhitzen von  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure mit konz. Ammoniak im Druckrohr auf  $100^\circ$  entsteht das Amid des Phenacetyl-phenylalanins, das durch Hydrolyse in Phenacetyl-phenylalanin und schließlich in Phenylalanin übergeführt werden kann (E. jun., B. 30, 2976, 2978; E. jun., KUN., A. 307, 152, 154, 158; vgl. PLÖCHL, B. 17, 1616, 1619, 1620, 1623). Phenacetyl-phenylalanin entsteht auch bei der Reduktion von  $\alpha$ -Phenacetamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) in Sodaauslösung mit Natriumamalgam im Kohlendioxydstrom bei  $50$ – $60^\circ$  (E. jun., B. 31, 2239; E. jun., KUN., A. 307, 169). Phenylalanin entsteht bei der Reduktion von Phenylbrenztraubensäure-oxim (Bd. X, S. 684) mit Zinn und Salzsäure (E. jun., A. 271, 169), in konz. wäbr. Lösung mit Natriumamalgam (KNOOP, B. Ph. P. 6, 158 Anm.), mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther (KNOOP, HOESSLI, B. 39, 1479). Beim Kochen von  $\alpha$ -[2-Carboxybenzamino]-benzylmalonsäure (S. 562) mit konz. Salzsäure (SÖRENSEN, C. 1903 II, 33). dl-Phenylalanin entsteht durch Racemisierung von l-Phenylalanin bei 48-stdg. Erhitzen mit 3 Tln. Bariumhydroxyd und 20 Tln. Wasser auf  $155$ – $160^\circ$  (E. FISCHER, H. 33, 173; vgl. SCHULZE, H. 9, 119; SCHÜ., BOSSHARD, H. 10, 137).

Blättchen (aus wäbr. Alkohol), sternförmig verwachsene Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei  $263$ – $265^\circ$  unter stürmischer Gasentwicklung zu einem rotbraunen Öle (E. sen., LIPP, A. 219, 197). F:  $271$ – $273^\circ$  (SÖRENSEN, C. 1903 II, 33). Sublimiert unter teilweiser Zer-

setzung (E. sen., L.). Sublimationsgeschwindigkeit: KEMPF, *J. pr.* [2] 78, 241. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (E. sen., L.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1114,1 Cal. (E. FISCHER, WREDE, *C.* 1904 I, 1548). Zur elektrolytischen Dissoziation vgl. die Angaben bei l-Phenylalanin, S. 497.

Liefert bei trockner Destillation  $\beta$ -Phenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1096) und 3.6-Dioxo-2.5-dibenzyl-piperazin  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ CO \cdot NH \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3595) (E. sen., LIPP, A. 219, 202). Bei der Elektrolyse in wäBr. Lösung tritt der Geruch des Phenylacetaldehyds auf (NEUBERG, *Bio. Z.* 17, 277). Zersetzung durch Ozon: HARRIES, LANGHELD, *H.* 51, 378. Bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Natriumhypochlorit in Wasser unter Kühlung entsteht eine Lösung des Natriumsalzes von N-Chlor-phenylalanin, welche beim Erwärmen ein Ammoniakderivat des Phenylacetaldehyds (Bd. VII, S. 292) liefert (LANG., B. 42, 392, 2369; D. R. P. 226226; *C.* 1910 II, 1104). Die Nitrierung mit Salpeterschwefelsäure führt zu  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-alanin (S. 506) (E. sen., LIPP, A. 219, 213). Bei der Sulfurierung entsteht  $\beta$ -[4-Sulfo-phenyl]-alanin (Syst. No. 1928) (E. sen., LIPP, A. 219, 209). Zersetzt sich nicht beim Aufkochen mit Kalilauge oder mit konz. Salzsäure (E. sen., LIPP, A. 219, 196). Reagiert mit Benzaldehyd in alkal. Lösung unter Bildung von N-Benzal-isodiphenyloxäthylamin (Bd. XIII, S. 711) und Phenylbrenztraubensäure (E. jun., A. 337, 216). Bindung von Kohlendioxyd durch Phenylalanin in Gegenwart von Kalkmilch: SIEGFRIED, NEUMANN, *H.* 54, 431.

dl-Phenylalanin schmeckt süß (E. sen., LIPP, A. 219, 196). Ist für *Penicillium glaucum* ein guter, für andere Schimmelpilzarten dagegen ein sehr geringwertiger Nährstoff (EMMERLING, *B.* 35, 2289). Wird im Organismus des Hundes total verbrannt (SCHOTTEN, *H.* 8, 65; KNOOP, *B. Ph. P.* 6, 158). Zum Auftreten von inakt.  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 502) im Harn von Katzen nach intravenöser Injektion von dl-Phenylalanin vgl. DAKIN, *C.* 1909 II, 640; LIPPICH, B. 41, 2974; *H.* 90 [1914], 130; ROHDE, *C.* 1919 II, 652. dl-Phenylalanin geht im Organismus des Alkaptonurikers zu 50% in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (FALTA, LANGSTEIN, *H.* 37, 516). Bewirkt vermehrte Ausscheidung von l- $\beta$ -Oxy-buttersäure beim Diabetiker (BAER, BLUM, *A. Ph.* 56, 97). Bewirkt in künstlich durchbluteter Leber eine beträchtliche Steigerung der Acetonbildung (EMBDEN, SALOMON, SCHMIDT, *B. Ph. P.* 8, 148; EMBDEN, ENGEL, *B. Ph. P.* 11, 325). Über das Schicksal von dl-Phenylalanin im Tierkörper vgl. ferner: STOLTE, *B. Ph. P.* 5, 24.

$Cu(C_9H_9O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Blaue Prismen. Verliert das Krystallwasser schon über Schwefelsäure; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther (E. sen., LIPP, A. 219, 201). —  $AgC_9H_9O_2N$ . Mikroskopische Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Alkohol (E. sen., L.). —  $2 C_9H_9O_2N + HCl$ . B. Entsteht durch Trocknen des Hydrochlorids  $C_9H_9O_2N + HCl$  (s. u.) bei 100° (E. jun., KUNLIN, A. 307, 159). —  $C_9H_9O_2N + HCl$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser und gewöhnlichem Alkohol, etwas schwerer in absol. Alkohol; schwer löslich in kalter Salzsäure (D: 1,10), fast unlöslich in rauchender Salzsäure (E. sen., L.). —  $2 C_9H_9O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwerer in kaltem Alkohol (E. sen., L.). —  $C_9H_9O_2N + HNO_3$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, ziemlich schwer in Salpetersäure (D: 1,2) (E. sen., L.). — Pikrat  $2 C_9H_9O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Gelbe Nadeln. Bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 173°; 100 Tle. Wasser lösen bei Zimmertemperatur 2,55 Tle., 100 Tle. Alkohol lösen 1,3 Tle. Salz (MAYEDA, *H.* 51, 262). —  $2 C_9H_9O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Dunkelgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, aber unter teilweiser Zersetzung, sehr leicht löslich in absol. Alkohol, unlöslich in Äther; verliert bei 100° beinahe 2 Mol. HCl (E. sen., L.).

dl-Phenylalanin-methylester  $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von salzsaurem dl-Phenylalanin mit methylalkoholischer Salzsäure (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1267). — Wasserklare Flüssigkeit.  $Kp_{15}$ : 141°;  $D_4^{20}$ : 1,096;  $n_D^{20}$ : 1,5203 (C., M.). — Das salzsaure Salz gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in ganz schwach salzsaure Lösung  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionaldehyd, der in Form seines Diäthylacetals (S. 63) isoliert wurde (E. FISCHER, KAMETAKA, A. 365, 10). Beim Behandeln des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Kühlung entsteht  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylester (Syst. No. 3646) (C., M.). —  $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$ . Nadeln. F: 158° (Zers.) (C., M.).

dl-Phenylalanin-äthylester  $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei 2-stdg. Kochen von salzsaurem dl-Phenylalanin mit 3%iger alkoh. Salzsäure am Rückflußkühler (CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1266). Beim Lösen von salzsaurem dl-Phenylalaninchlorid in Alkohol (E. FISCHER, B. 38, 2919). — Dickflüssiges Öl.  $Kp_{16}$ : 143°;  $D_4^{20}$ : 1,065; schwer löslich in Wasser (E. F., B. 34, 450). — Gibt mit flüssigem Ammoniak Phenylalaninamid (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4439). Geht beim Behandeln mit Natriumnitrit und verdünnter Schwefelsäure unter Kühlung in  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (Syst.

No. 3646) über (C., M.). —  $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$ . F: 127°; sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich in Alkohol, unlöslich in Äther (C., M.). —  $C_{11}H_{15}O_2N + HNO_3$ . B. Aus salzsaurem dl-Phenylalanin-äthylester beim Verreiben mit Natriumnitrit und wenig Wasser (C., M.). Weiße Krystallmasse (aus Äther + Chloroform). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Äther. Sehr leicht zersetzlich. Geht bei Handwärme in  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester über. — Pikrat. Prismen. F: 156,5° (korr.) (E. F., B. 34, 450).

dl-Phenylalanylchlorid  $C_9H_9ONCl = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot COCl$ . B. Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Acetylchlorid + Phosphorpentachlorid auf dl-Phenylalanin (E. FISCHER, B. 38, 2918). —  $C_9H_9ONCl + HCl$ . Farbloses Pulver. Löst sich in Alkohol unter Bildung von Phenylalanin-äthylester.

dl-Phenylalanin-amid  $C_9H_9ON_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dl-Phenylalanin-äthylester mit flüssigem Ammoniak bei mehrtägigem Stehen (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4439). — Prismen (aus Chloroform oder Benzol). F: 138—140° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, heißem Benzol, heißem Chloroform, ziemlich in kaltem Wasser. Reagiert stark alkalisch. Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Färbung.

dl-Phenylalanyl-glycin  $C_{11}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycin (Bd. IX, S. 516) und wäBr. Ammoniak neben Cinnamoylglycin (Bd. IX, S. 588) (E. FISCHER, BLANK, A. 354, 3). Durch Eintragen von gepulvertem salzsaurem dl-Phenylalanylchlorid in eine eisgekühlte Mischung von trockenem Glycinäthylester (Bd. IV, S. 340) und trockenem Chloroform und Verseifung des entstandenen Phenylalanyl-glycinäthers mit n-Natronlauge (E. F., B. 38, 2919). — Tafeln (aus Wasser), Nadeln (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei 255° braun und schmilzt bei 273° (korr.) zu einer dunkelroten Flüssigkeit (E. F.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen etwa 7 Tle.; schwer löslich in den übrigen Solvenzien (E. F., B.). Schmeckt unangenehm fade (E. F., B.). Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, H. 52, 439). — Kupfersalz. Hellblaue Krystalle (aus konz. wäBr. Lösung) (E. F., B.).

Äthylester  $C_{13}H_{18}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dl-Phenylalanyl-glycin und absol. Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (E. FISCHER, BLANK, A. 354, 4). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Schwer krystallisierbares Öl (E. F., B. 38, 2920). Liefert mit alkoh. Ammoniak 3,6-Dioxo-2-benzyl-piperazin  $C_8H_8 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CO-NH} \\ \text{NH-CO} \end{smallmatrix} CH_2$  (Syst. No. 3591) (E. F., B.).

dl-Phenylalanyl-glycyl-glycin  $C_{13}H_{17}O_4N_3 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-glycyl-glycin (Bd. IX, S. 516) und 25%igem Ammoniak neben Cinnamoyl-glycyl-glycin (Bd. IX, S. 588) (E. FISCHER, B. 37, 3066). — Schiefe vierseitige Tafeln (aus heißem Wasser). F: gegen 235° (korr.) (Zers.). Löst sich in etwa 12 Tln. heißem Wasser; sehr wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in den anderen Solvenzien. Die wäBr. Lösung reagiert schwach sauer und löst Kupferoxyd beim Kochen mit tiefbauer Farbe.

Inakt. Phenylalanyl-alanin  $C_{11}H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-alanin (Bd. IX, S. 516) und wäBr. 23%igem Ammoniak bei 36° (E. FISCHER, BLANK, A. 354, 6). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sintert bei 230° und schmilzt bei 241° (korr.) unter Zersetzung; 100 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 5,5 Tle. (E. F., B.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, H. 52, 439). — Kupfersalz. Nadeln. Löslich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe.

Inakt. Phenylalanyl-leucin A  $C_{11}H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-leucin A (Bd. IX, S. 517) mit wäBr. Ammoniak unter Druck auf 100° (E. F., B., A. 354, 9). — Nadeln (aus Wasser). Sintert bei 186° und schmilzt bei 196° (korr.). Löslichkeit ähnlich der des diastereoisomeren inakt. Phenylalanyl-leucins B (s. u.).

Inakt. Phenylalanyl-leucin B  $C_{11}H_{15}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus dem [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-leucin B (Bd. IX, S. 517) mit wäBr. Ammoniak bei 100° unter Druck (E. F., B., A. 354, 9). — Prismen (aus Wasser). Beginnt gegen 210° zu sintern und schmilzt bei etwa 224,5° (korr.). 100 Tle. siedendes Wasser lösen ca. 0,7 Tle.; etwas löslich in heißem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure. — Kupfersalz. Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser mit kornblumenblauer Farbe.

dl-Phenylalanin-nitril  $C_9H_9N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Man erwärmt 20 g inakt.  $\beta$ -Phenyl-milchsäure-nitril (Bd. X, S. 257) mit 28 g 10%iger alkoholischer Ammoniaklösung  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde im Wasserbade, verdunstet dann den Alkohol an der Luft und behandelt



den Rückstand mit 10%iger Salzsäure; hierbei bleibt  $\alpha,\alpha'$ -Imino-bis- $[\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril] (S. 503) ungelöst; aus der Lösung krystallisiert (über Schwefelsäure und Ätzkali) salzsaures Phenylalanin-nitril (ERLENMEYER sen., LIPP, A. 219, 188). —  $C_9H_{10}N_2 + HCl$ . Rhombische Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, unlöslich in Äther. Leicht zersetzlich.

**Formyl-dl-phenylalanin**  $C_{10}H_{11}O_2N = OHC \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Phenylalanin und käuflicher wasserfreier Ameisensäure im Wasserbade (E. FISCHER, SCHÖELLER, A. 357, 2). — Krystalle (aus Wasser). Erweicht bei 165,5° (korr.), schmilzt bei 168,8—169,8° (korr.). Löslich in etwa 240 Tln. Wasser von 27°; leicht löslich in wäbr. Methylalkohol und Äthylalkohol, löslich in heißem Aceton und Essigester, schwer löslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Läßt sich mit Hilfe von Brucin in seine optisch-aktiven Komponenten zerlegen.

**Chloracetyl-dl-phenylalanin**  $C_{11}H_{13}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln der alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. dl-Phenylalanin mit der äther. Lösung von 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid bei 0° (LEUCHS, SUZUKI, B. 37, 3313). — Schiefe vierseitige Tafeln (aus heißem Wasser). F: 130—131° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Alkohol, etwas schwerer in Benzol und Äther, unlöslich in Petroläther. Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Glycyl-phenylalanin (S. 503).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-phenylalanin**  $C_{11}H_{13}O_2NBr = CH_3 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurem dl-Phenylalanin und dl- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid (Bd. II, S. 256) in alkal. Lösung bei 0° (L. S., B. 37, 3312). — Nadeln (aus Benzol). F: 132° bis 133° (korr.). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, sehr leicht in organischen Lösungsmitteln außer Petroläther. — Liefert beim Erhitzen mit wäbr. Ammoniak auf 100° Alanyl-phenylalanin (S. 504).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-phenylalanin**  $C_{13}H_{20}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Gemisch der beiden diastereoisomeren inaktiven Formen). B. Aus salzsaurem dl-Phenylalanin und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid (Bd. II, S. 331) in alkal. Lösung bei 0° (L. S., B. 37, 3306). — Krystalle (aus Toluol). F: 119—123° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Petroläther. Sehr wenig löslich in Wasser; die wäbr. Lösung reagiert stark sauer. — Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit wäbr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° Leucyl-phenylalanin A (S. 504) neben Leucyl-phenylalanin B (S. 504).

**Benzoyl-dl-phenylalanin, inakt.  $\alpha$ -Benzyl-hippursäure**  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von in Wasser verteilter  $\alpha$ -Benzaminozimtsäure (Bd. X, S. 683) mit der berechneten Menge 2%igem Natriumamalgam; unveränderte Benzaminozimtsäure zersetzt man durch Kochen mit 10%iger Natronlauge (ERLENMEYER jun., A. 275, 15; E. FISCHER, MOUNEYRAT, B. 33, 2383). — Blättchen. F: 182—183° (E. jun.), 187—188° (korr.) (E. F., MOU.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Vol.: 1895,9 Cal. (E. FISCHER, WREDE, C. 1904 I, 1548). — Gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Dampfbad 2-Phenyl-4-benzyl-oxazon-(5)

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot N \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} O \\ O \end{array} \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 4283) (MOHR, STROSCHEIN, B. 42, 2523). Wird durch 8-stdg. Kochen mit 125 Tln. 10%iger Salzsäure in Phenylalanin und Benzoesäure zerlegt (E. F., MOU.).

**Methylester**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Benzoyl-dl-phenylalanylchlorid (s. u.) und Methylalkohol (MAX, A. 369, 281). — Krystalle (aus 25 bis 30 Tln. heißem Ligroin). F: 86,5—87,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform.

**Äthylester**  $C_{19}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Benzoyl-dl-phenylalanylchlorid und Äthylalkohol (MAX, A. 369, 281). Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazon-(5) (Syst. No. 4283) und Äthylalkohol (MOHR, STROSCHEIN, B. 42, 2523). — Nadeln (aus 30 Tln. heißem Ligroin). F: 95—95,5° (korr.) (MAX), 90° (Mo., ST.).

**Chlorid**  $C_{16}H_{15}O_2NCl = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot COCl$ . B. Man schüttelt Benzoyl-dl-phenylalanin mit Acetylchlorid und Phosphorpentachlorid bei gewöhnlicher Temperatur (MAX, A. 369, 281). — Rhombenähnliche Tafeln (aus Benzol). F: gegen 123—125° (Zers.). Löslich in Chloroform und Äther.

**Amid**  $C_{19}H_{19}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Benzoyl-dl-phenylalanylchlorid und mit trockenem Ammoniak gesättigtem absolutem Äther (MAX, A. 369, 282). Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazon-(5) (Syst. No. 4283) und Ammoniak (MOHR, STROSCHEIN, B. 42, 2523). — Nadeln (aus 20 Tln. heißem Chloroform). F: 198° (korr.)



(MAX), 196° (Mo., St.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol und Ligroin, sehr wenig in Wasser (MAX).

**Anilid**  $C_{12}H_{11}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazol-5) und Anilin (M., St., B. 42, 2523). — F: 233°.

**Benzoyl-dl-phenylalanyl-glycin**  $C_{18}H_{19}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Phenyl-4-benzyl-oxazol-5) und Glykokoll in wäßrig-acetonischer alkalischer Lösung (M., St., B. 42, 2523). — F: 230–240° (Zers.).

**Phenacetyl-dl-phenylalanin**  $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der  $\alpha$ -Phenacetamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683), gelöst in Soda, mit dem Fünffachen der berechneten Menge Natriumamalgam, während ein langsamer Kohlendioxidstrom die auf 50–60° erwärmte Lösung passiert (ERLENMEYER jun., B. 31, 2239; E. jun., KUNLIN, A. 307, 169). Durch Erhitzen von Phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 682) mit konz. Ammoniak am Rückflußkühler und Verseifung des entstandenen Amids des Phenacetyl-dl-phenylalanins (s. u.) durch Erhitzen mit verd. Natronlauge oder verd. Salzsäure (E. jun., B. 30, 2977; 31, 2238; E. jun., K., A. 307, 154; vgl. PLÖCHL, B. 16, 2822; E. jun., B. 36, 2526). Das Amid entsteht auch durch Erhitzen von  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure (Bd. X, S. 683) mit konz. Ammoniak im Druckrohr auf 100° (E. jun., B. 30, 2976, 2977; E. jun., K., A. 307, 152; vgl. PLÖCHL, B. 17, 1616). — Krystalle (aus absol. Alkohol + Benzol). F: 126° (E. jun., B. 31, 2238; E. jun., K.). Löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in heißem Wasser und in Benzol (E. jun., K.). — Wird beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° in Phenylalanin und Phenylessigsäure gespalten (E. jun., B. 30, 2978; E. jun., K.). —  $NaC_{17}H_{16}O_3N$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser (E. jun., K.). —  $AgC_{17}H_{16}O_3N$ . Niederschlag. In Wasser schwer löslich (E. jun., K.).

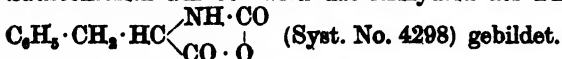
**Äthylester**  $C_{19}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von Phenacetyl-dl-phenylalanin mit absol. Alkohol und Schwefelsäure (ERLENMEYER jun., KUNLIN, A. 307, 157). — Angenehm riechendes Öl.

**Amid**  $C_{17}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Stehen von Phenacetyl-dl-phenylalanin-äthylester mit konz. Ammoniak (ERLENMEYER jun., KUNLIN, A. 307, 157). Weitere Bildungen s. im Artikel Phenacetyl-dl-phenylalanin. — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 186°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem (E. jun., K.). — Wird durch verd. Natronlauge bei 100° oder durch Erhitzen mit verd. Salzsäure zu Phenacetyl-phenylalanin verseift (E. jun., B. 30, 2977; E. jun., K.).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-phenylalanin**  $C_{18}H_{19}O_3NBr = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inaktivem  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionylchlorid (Bd. IX, S. 516) und dl-Phenylalanin in alkal. Lösung bei 0° (E. FISCHER, B. 37, 3068). — Achteckige Tafeln. F: 174–175° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in Äther und siedendem Chloroform oder Benzol, sehr wenig in Wasser und Petroläther. — Gibt mit 25%igem Ammoniak Cinnamoyl-phenylalanin (s. u.) und Phenylalanyl-phenylalanin (S. 505).

**Cinnamoyl-dl-phenylalanin**  $C_{18}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Neben Phenylalanyl-phenylalanin (S. 505) bei Einw. von 25%igem Ammoniak auf inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-phenylalanin (s. o.) bei 25° (E. F., B. 37, 3069). Aus salzsaurem dl-Phenylalanin und Zimtsäurechlorid in alkal. Lösung (E. F.). — Sechseckige Täfelchen (aus Alkohol). F: 198–199° (korr.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton, schwer in Äther und kaltem Benzol, fast unlöslich in Wasser und kalten verd. Säuren.

**Carbomethoxy-dl-phenylalanin**  $C_{17}H_{19}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus 10 g dl-Phenylalanin, 60,6 cem n-Natronlauge, 6,8 g Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) und 3,2 g wasserfreier Soda (LEUCHS, GEIGER, B. 41, 1724). — Nur als Sirup erhalten. — Durch Behandeln mit Thionylchlorid bei 40° und Erwärmen des entstandenen Säurechlorids auf 60° wird das Anhydrid der Phenylalanin-N-carbonsäure



**Inakt.  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Aminoformyl-dl-phenylalanin, Carbaminyldl-phenylalanin**  $C_{16}H_{19}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus dl-Phenylalanin und Kaliumcyanat in wäßr. Lösung unter Zusatz von etwas Salzsäure im Wasserbade (DAKIN, C. 1909 II, 641). Wurde aus dem Harn von Katzen nach intravenöser Injektion von dl-Phenylalanin erhalten (D., C. 1909 II, 640; vgl. LIPPICH, B. 41, 2974; H. 90 [1914], 130; ROHDÉ, C. 1919 II, 652). — Prismen (aus Essigester). F: 188–190° (Zers.), bei raschem Erhitzen: 190–191° (D.).

**$\alpha$ -[ $\omega$ -1-Menthyl-ureido]- $\beta$ -phenyl-propionsäure, [1-Menthylaminoformyl]-phenylalanin, [1-Menthylcarbaminyldl-phenylalanin**  $C_{20}H_{30}O_4N_2 = C_{10}H_{19} \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (bereitet aus dl-Phenylalanin, daher möglicherweise halbracemische

Verbindung). *B.* Durch 12-stdg. Schütteln von 5,5 g dl-Phenylalanin mit 6 g [l-Menthyl]-isocyanat (Bd. XII, S. 25) und 34 ccm n-Natronlauge (VALLÉE, A. ch. [8] 18, 418). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 176—177°.  $[\alpha]_D^{20}$ : —14,8° (in 95%igem Alkohol;  $c = 0,8868$ ).

Inakt.  $\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]- $\beta$ -phenyl-propionsäure, Anilinoformyl-dl-phenylalanin  $C_{16}H_{16}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dl-Phenylalanin und Phenylisocyanat in n-Natronlauge unter Kühlung (MOUNEYRAT, B. 33, 2396). — F: gegen 182° (Zers.). — Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 3-Phenyl-5-benzyl-hydantoin  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \text{---} CO$  (Syst. No. 3591).

Carbäthoxy-dl-phenylalanin-amid  $C_{15}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus dl-Phenylalanin-amid und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) in Sodalösung (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4440). — Nadeln (aus Wasser). F: 141° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, ziemlich schwer in kaltem Wasser.

Inakt.  $\alpha, \alpha'$ -Imino-bis-[ $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril]  $C_{16}H_{17}N_3 = HN[CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN]_2$ . *B.* Man erwärmt 20 g inakt.  $\beta$ -Phenyl-milchsäure-nitril (Bd. X, S. 257) mit 28 g 10%iger alkoholischer Ammoniaklösung  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stde. im Wasserbade, dunstet den Alkohol an der Luft ab und behandelt den Rückstand mit 10%iger Salzsäure, wodurch Phenylalanin-nitril gelöst wird; das ungelöste  $\alpha, \alpha'$ -Imino-bis-[ $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril] wird aus verd. Alkohol umkrystallisiert (ERLENMEYER sen., LIPP, A. 219, 188, 191). — Das so erhaltene Krystallpulver vom Schmelzpunkt 86—87° ist unlöslich in Petroläther, äußerst schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und in Äther, am leichtesten in Benzol (E. sen., L.). Wird das bei 86—87° schmelzende Krystallpulver aus Äther umkrystallisiert, so erhält man nebeneinander flache, monokline (HAUSHOFER, Z. Kr. 8, 386; J. 1883, 482; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 269) Prismen, mit sechseitiger Umgrenzung, vom Schmelzpunkt 105—106° und monokline Täfelchen mit rhombischer Umgrenzung (HAUSEH., vom Schmelzpunkt 108—109° (E. sen., L.). Durch Umkrystallisieren aus Äther oder wiederholtes Schmelzen werden diese Schmelzpunkte nicht verändert; beide Formen zeigen aber die gleiche Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (E. sen., L.). —  $C_{16}H_{17}N_3 + HCl$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-ätherische Lösung des  $\alpha, \alpha'$ -Imino-bis-[ $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitrils] vom Schmelzpunkt 86—87° (E. sen., L.). Nadeln (aus heißem salzsäurehaltigem absolutem Alkohol). Wird durch Wasser sofort zerlegt.

Glycyl-dl-phenylalanin  $C_{11}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch 1-stdg. Erhitzen von Chloracetyl-dl-phenylalanin (S. 501) mit wäbr. Ammoniak auf 100° (LEUCHS, SUZUKI, B. 37, 3313). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus heißem Wasser + Alkohol). Bräunt sich bei 255° und schmilzt bei ca. 270° (korr.) unter völliger Zersetzung (L., S.). Kaum löslich in den gewöhnlichen organischen Solvenzien, leicht in Wasser; gibt in wäbr. Lösung beim Kochen mit Kupferoxyd ein leicht lösliches, tiefblaues Salz (L., S.). Liefert in alkal. Lösung mit Chloracetylchlorid Chloracetyl-glycyl-phenylalanin (s. u.), mit dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-phenylalanin (s. u.) (L., S.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (ADBERHALDEN, BLOCH, RONA, H. 52, 439).

Chloracetyl-glycyl-dl-phenylalanin  $C_{12}H_{15}O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Glycyl-dl-phenylalanin in alkal. Lösung und Chloracetylchlorid (LEUCHS, SUZUKI, B. 37, 3315). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 151—152° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, schwer in Wasser, unlöslich in Benzol. — Gibt beim Erhitzen mit Ammoniak auf 100° Diglycylphenylalanin (s. u.).

Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapronyl]-glycyl-phenylalanin  $C_{17}H_{23}O_2N_2Br = (CH_2)_4CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Glycyl-dl-phenylalanin in alkalischer und dl- $\alpha$ -Brom-isocapronylchlorid in äther. Lösung (L., S., B. 37, 3314). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—164° (korr.). Leicht löslich in Aceton und Alkohol, unlöslich in Benzol, Petroläther und Wasser. — Liefert mit Ammoniak bei 100° Leucyl-glycyl-phenylalanin (S. 504).

Hippuryl-dl-phenylalanin  $C_{18}H_{19}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Hippurazid (Bd. IX, S. 247) und einer schwach natronalkalischen Lösung von dl-Phenylalanin bei 60—70° (CURTIUS, MÜLLER, J. pr. [2] 70, 226). — Nadeln (aus Wasser). F: 172°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. —  $AgC_{18}H_{17}O_4N_2$ . Krystallkörner (aus heißem Wasser).

Diglycyl-dl-phenylalanin  $C_{13}H_{17}O_2N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von wäbr. Ammoniak auf Chloracetyl-glycyl-dl-phenylalanin (s. o.) bei 100° (LEUCHS, SUZUKI, B. 37, 3315). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 238—239° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser. Die wäbr. Lösung gibt mit Kupfersalzen und Natronlauge eine blauviolette Färbung.

**Inakt. Leucyl-glycyl-phenylalanin**  $C_{17}H_{25}O_4N_3 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. von wäßr. Ammoniak auf inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-glycyl-phenylalanin (S. 503) bei 100° (L., S., B. 37, 3314). — Krystallinisches Pulver (aus heißem Wasser). F: 225—228° (korr.) (Zers.). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Gibt mit Kupfersalzen und Natronlauge blauviolette Färbung.

**Hippuryl-dl-phenylalanin-äthylester**  $C_{20}H_{23}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Hippuryl-dl-phenylalanin (S. 503) und ca. 3%iger alkoh. Salzsäure im Wasserbade (CURTIUS, MÜLLER, *J. pr.* [2] 70, 227). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 98°. Unlöslich in Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher in der Wärme, leicht in Alkohol.

**Hippuryl-dl-phenylalanin-hydrazid**  $C_{18}H_{20}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2$ . B. Beim Erwärmen von Hippuryl-dl-phenylalanin-äthylester mit Hydrazinhydrat in absol. Alkohol (C., M., *J. pr.* [2] 70, 227). — Nadeln (aus heißem Wasser). F: 183°. Fast unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, reichlicher beim Erwärmen. —  $C_{18}H_{20}O_3N_4 + HCl$ . Flockig. F: 186° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol.

**Hippuryl-dl-phenylalanin-benzalhydrazid**  $C_{22}H_{24}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot N:CH \cdot C_6H_5$ . B. Aus Benzaldehyd und Hippuryl-dl-phenylalanin-hydrazid in Wasser (C., M., *J. pr.* [2] 70, 228). — Krystalle (aus Alkohol). F: 158°. Löslich in heißem Alkohol, sonst unlöslich.

**Hippuryl-dl-phenylalanin-säure**  $C_{18}H_{17}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Versetzen einer stark abgekühlten wäßr. Lösung von salzsaurem Hippuryl-dl-phenylalanin-hydrazid mit einer eiskalten wäßr. Lösung von Natriumnitrit (C., M., *J. pr.* [2] 70, 229). — Pulver. Zersetzt sich bei 70°. Löslich in Äther und Benzol.

**Inakt. Alanyl-phenylalanin**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = H_2N \cdot CH(CH_3) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom-propionyl]-phenylalanin (S. 501) und wäßr. Ammoniak beim Erhitzen auf 100° (LEUCHS, SUZUKI, *B.* 37, 3312). — Gerade abgeschnittene Prismen mit 2  $H_2O$  (aus Wasser + Alkohol). F: 241—243° (korr.) (Gasentw.); leicht löslich in Wasser (L., S.). Bildet ein leicht lösliches Kupfersalz (L., S.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* 52, 439).

**Inakt. Leucyl-phenylalanin A**  $C_{15}H_{21}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Bei 1-stdg. Erhitzen von inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-phenylalanin (S. 501) mit wäßr. Ammoniak im Druckrohr auf 100° neben inakt. Leucyl-phenylalanin B (s. u.), das beim Auskochen des Reaktionsproduktes mit 50%igem Alkohol ungelöst zurückbleibt (LEUCHS, SUZUKI, *B.* 37, 3307). — Schief abgeschnittene Prismen mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). F: 220—223° (korr.); schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und Alkalien (L., S.). Die wäßr. Lösung schmeckt schwach bitter, reagiert sauer, löst Kupferoxyd unter Bildung eines tiefblauen, leicht löslichen Salzes (L., S.). — Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure über (ABDERHALDEN, BLOCH, RONA, *H.* 52, 439).

**Inakt. Leucyl-phenylalanin B**  $C_{15}H_{21}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Krystallwasserfreie Krystallkörner (aus Wasser). F: ca. 259° (korr.) (Zers.); die wäßr. Lösung färbt sich beim Kochen mit Kupferoxyd tiefblau (LEUCHS, SUZUKI, *B.* 37, 3308).

**Inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocapro-nyl]-[leucyl-phenylalanin A]**  $C_{21}H_{27}O_4N_3Br = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CHBr \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. Leucyl-phenylalanin A (s. o.) und dl- $\alpha$ -Brom-isocapro-nylchlorid in alkal. Lösung (L., S., B. 37, 3314). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 163—165° (korr.). Leicht löslich in Chloroform, teilweise schwerer löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Wasser und Petroläther. — Gibt beim 1-stdg. Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 100° Leucyl-[leucyl-phenylalanin A] (S. 505).

**Inakt. Carbäthoxy-[leucyl-phenylalanin A]**  $C_{16}H_{23}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. Leucyl-phenylalanin A und Chlorameisensäureäthylester in Gegenwart von n-Natronlauge (L., S., B. 37, 3310). — Nadeln (aus heißem Benzol). F: 140—141,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol, fast unlöslich in Wasser und Petroläther.

**Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-phenylalanin A]**  $C_{22}H_{27}O_4N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintropfen von Phenylisocyanat in die Lösung von inakt. Leucyl-phenylalanin A in n-Natronlauge (L., S., B. 37, 3309). — Sechseckige, anscheinend rhombische Tafeln (aus Essigester + Petroläther). F: 193—195° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Aceton, etwas schwerer in Chloroform und Benzol, sehr wenig in Wasser, fast unlöslich in Petroläther.

**Inakt. Anilinoformyl-[leucyl-phenylalanin B]**  $C_{22}H_{27}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. Leucyl-phenylalanin B (s. o.) in n-Natronlauge und Phenylisocyanat (L., S., B. 37, 3309). — Nadeln (aus Essigester + Petroläther). F: 183—184° (korr.) (Zers.). Löslichkeit ähnlich der des inakt. Anilinoformyl-[leucyl-phenylalanins A] (S. 504).

**Inakt. Leucyl-[leucyl-phenylalanin A]**  $C_{21}H_{25}O_4N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot CH(CH_3)_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim 1-stdg. Erhitzen von inakt. [ $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-[leucyl-phenylalanin A] (S. 504) mit wäßrigem überschüssigem Ammoniak auf 100° (L., S., B. 37, 3311). — Krystalle mit 2 H<sub>2</sub>O (aus 80%igem heißem Alkohol). F: 225—227° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser und warmem Chloroform. Die ziemlich stark sauer reagierende wäßrige Lösung löst Kupferoxyd unter kräftiger Blaufärbung, die auf Zusatz von Natronlauge in Blauviolett übergeht.

**Inakt. [Leucyl-phenylalanin A]-äthylester**  $C_{17}H_{23}O_3N_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Hydrochlorid entsteht bei kurzem Erwärmen von inakt. Leucyl-phenylalanin A mit alkoh. Salzsäure (L., S., B. 37, 3310). —  $C_{17}H_{23}O_3N_2 + HCl$ . Vierseitige Tafeln (aus heißem Alkohol). F: 193—195° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in organischen Solvenzien.

**Inakt. Phenylalanyl-phenylalanin**  $C_{18}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. [ $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-propionyl]-phenylalanin (S. 502) und 25%igem Ammoniak neben reichlichen Mengen von Cinnamoyl-dl-phenylalanin (E. FISCHER, B. 37, 3068). — Sechseitige Prismen mit 2 H<sub>2</sub>O (aus ca. 300 Tln. siedendem Wasser). F: 288° (korr.). Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. Die wäßr. Lösung nimmt Kupferoxyd mit blauer Farbe auf. Die wäßr. Lösung schmeckt schwach bitter.

**[ $\beta$ -Naphthalinsulfonyl]-dl-phenylalanin**  $C_{19}H_{17}O_4NS = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid (Bd. XI, S. 173) und dl-Phenylalanin in verd. Alkalilauge (E. FISCHER, BERGELL, B. 35, 3783). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 143—144° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther; löslich in ca. 500 Tln. siedendem Wasser.

**Amid**  $C_{19}H_{19}O_3N_2S = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dl-Phenylalanin-amid (S. 500) mit  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid in n-Natronlauge (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4440). — Nadeln (aus Alkohol). F: 164—166° (korr.). Schwer löslich in Wasser, ziemlich in Methyalkohol, Aceton und heißem Alkohol.

**Inakt.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3.5-dibrom-phenyl]-propionsäure, inakt.  $\beta$ -[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin**  $C_9H_7O_2NBr_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. N-[2-Carboxy-benzoyl]- $\beta$ -[3.5-dibrom-phenyl]-alanin (s. u.) bei 3-stdg. Kochen mit 20%iger Salzsäure (WHEELER, CLAPP, Am. 40, 343). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei langsamem Erhitzen bei ca. 233—234° (Zers.). Der Zersetzungspunkt hängt von der Art des Erhitzens ab. Löslich bei 100° in ca. 125 Tln. Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol. Die wäßr. Lösung schmeckt süß und adstringierend. —  $Cu(C_9H_6O_2NBr_2)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Hellblaue Säulen oder Platten. Fast unlöslich in siedendem Wasser. — Silbersalz. Krystalle. Unlöslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und warmer verdünnter Salpetersäure. —  $Ba(C_9H_6O_2NBr_2)_2 + 3H_2O$ . Platten. Leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser. —  $C_9H_6O_2NBr_2 + HCl$ . Prismen. F: ca. 254° (Zers.). Wird durch Wasser dissoziiert.

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus inakt.  $\beta$ -[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin in absol. Alkohol mit Chlorwasserstoff (W., C., Am. 40, 346). — Dickes Öl.  $Kp_{24}$ : 234—237° (geringe Zers.). Sehr wenig löslich in Wasser. —  $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 + HCl$ . Nadel förmige Prismen (aus Alkohol + Äther). F: 186—187°. Sehr leicht löslich in Alkohol. — Pikrat  $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Prismen (aus Wasser). F: 181—182°. Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Inakt. N-[2-Carboxy-benzoyl]- $\beta$ -[3.5-dibrom-phenyl]-alanin**  $C_{17}H_{13}O_5NBr_2 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem Natriumsalz der 3.5-Dibrom- $\alpha$ -[2-carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure (S. 562) beim Ansäuern mit Salzsäure ohne Kühlung oder aus der Säure selbst beim Kochen mit Wasser (W., C., Am. 40, 343). — Prismen (aus Alkohol + Wasser). F: ca. 174° (Zers.). Sehr leicht löslich in warmem Alkohol, fast unlöslich in kaltem Wasser. — Beim Kochen mit konz. Salzsäure wird Phthalsäure abgespalten und  $\beta$ -[3.5-Dibrom-phenyl]-alanin (s. o.) gebildet.

**Inakt.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-Jod-phenyl]-propionsäure, inakt.  $\beta$ -[4-Jod-phenyl]-alanin**  $C_9H_9O_2NI = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Man verseift 4-Jod- $\alpha$ -phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) durch Kochen mit alkoh. Kali und digeriert den nach dem Verdampfen des Alkohols durch Salzsäure gefällten Niederschlag mit 20%iger

Salzsäure (WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 463). Man führt die 4-Jod-benzylmalonsäure (Bd. IX, S. 871) in Äther mit Brom in  $\alpha$ -Brom-4-jod-benzylmalonsäure über, erhitzt die rohe Säure auf 130–140° und setzt die erhaltene  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-propionsäure mit 25%igem Ammoniak bei 37° um (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* 42, 3414). Aus diazotiertem  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-alanin (S. 507) mit Kaliumjodidlösung bei 50° (A., B.). — Schuppen (aus Essigsäure). F: 270° (Zers.) (W., C.), 276° (korr.) (A., B.). Schwer löslich in Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser (W., C.). — Geht bei kurzem Kochen mit 33%iger Natronlauge in ein in Natronlauge schwer lösliches, in Wasser leicht lösliches Natriumsalz über (W., C.). —  $Cu(C_6H_5O_2NI)_2$ . Blaues körniges Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser und Alkohol (W., C.). — Silbersalz. Weißer Niederschlag. Leicht löslich in Ammoniak und in verd. Salpetersäure (W., C.). —  $C_6H_{10}O_2NI + HCl$ . Platten. Zersetzt sich gegen 248° bei nicht zu langsamem Erhitzen; sehr wenig löslich in konz. Salzsäure; wird durch Wasser dissoziiert (W., C.).

Äthylester  $C_{11}H_{14}O_2NI = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man leitet in eine Suspension von inakt.  $\beta$ -[4-Jod-phenyl]-alanin in absol. Alkohol, ohne zu kühlen, trocknen Chlorwasserstoff ein (WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 467). — Dickes farbloses Öl.  $K_{p_{45}}$ : 223° bis 226°. Schwer löslich in Wasser. — Pikrat  $C_{11}H_{14}O_2NI + C_6H_5O_2N_3$ . Gelbe Platten (aus Alkohol). F: 200–203°.

Inakt. N-Chloracetyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin  $C_{11}H_{11}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt.  $\beta$ -[4-Jod-phenyl]-alanin und Chloracetylchlorid in Äther in Gegenwart von Natronlauge (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* 42, 3415). — Rhombenförmige Blättchen (aus Alkohol + Wasser). Beginnt bei 142,2° zu sintern und schmilzt bei 160,4° (korr.). Zersetzt sich bei 233,5° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, löslich in Essigester, schwer löslich in Wasser, Benzol, Toluol und Äther.

Inakt. N-[2-Carboxy-benzoyl]- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin  $C_{17}H_{14}O_4NI = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Man kocht eine alkoh. Lösung von 4-Jod- $\alpha$ -phthalimido-benzylmalonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) mit einer Lösung von 5 g Ätzkali in wenig Wasser und säuert die heiße alkal. Lösung mit Salzsäure an (WHEELER, CLAPP, *Am.* 40, 462). — Nadeln. F: 178–179°. Fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Geht beim Digerieren mit 20%iger Salzsäure in  $\beta$ -[4-Jod-phenyl]-alanin über.

Inakt.  $\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-propionsäure, inakt. N-Anilinoformyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin  $C_{16}H_{15}O_3N_2I = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Man löst inakt.  $\beta$ -[4-Jod-phenyl]-alanin in der berechneten Menge  $n/_{10}$ -Natronlauge und setzt Phenylisocyanat in geringem Überschuß hinzu (WH., C., *Am.* 40, 466). — Prismen oder Platten (aus Alkohol). F: 178–179° (Zers.). Sehr leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Petroläther. — Geht beim Kochen mit 20%iger Salzsäure in 3-Phenyl-5-[4-jod-benzyl]-hydantoin

über.

$$\begin{array}{c} C_6H_4I \cdot CH_2 \cdot HC \text{---} NH \\ | \qquad \qquad \qquad | \\ OC \text{---} N(C_6H_5) \end{array} \text{CO} \quad (\text{Syst. No. 3591})$$

Inakt. N-Glycyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin  $C_7H_{13}O_2N_2I = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. N-Chloracetyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin und wäBr. 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, BROSSA, *B.* 42, 3415). — Nadeln (aus wäBr. Ammoniak). Bräunt sich gegen 250° (korr.), schmilzt gegen 283° (korr.). Löslich in wäBr. Ammoniak und in Eisessig, sonst schwer löslich.

Inakt. Chloracetyl-glycyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin  $C_{13}H_{14}O_2N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Aus inakt. N-Glycyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin mit Chloracetylchlorid und n-Natronlauge (A., B., *B.* 42, 3416). — F: 176,2° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Äther, sehr wenig in Wasser.

Inakt. Diglycyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin  $C_{13}H_{16}O_4N_2I = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4I) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von inakt. Chloracetyl-glycyl- $\beta$ -[4-jod-phenyl]-alanin mit 25%igem wäBr. Ammoniak im Druckrohr (A., B., *B.* 42, 3416). — Nadeln (aus Ammoniak). F: 240,3° (korr.). Löslich in heißem Eisessig, ziemlich leicht löslich in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

Inakt.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure, inakt.  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-alanin  $C_9H_9O_4N_2 = H_2N \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintropfen von 11,5 g Salpetersäure (D: 1,51) in eine auf 0° abgekühlte Lösung von 25 g di-Phenylalanin in 75 g konz. Schwefelsäure; man läßt 10–15 Minuten stehen, gießt dann das Gemisch in  $2\frac{1}{4}$ –3 l Wasser, filtriert, neutralisiert das zum Kochen erhitzte Filtrat mit Bleicarbonat, behandelt die Lösung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und dampft dann das Filtrat auf ca.  $\frac{1}{2}$  ein; die ausgeschiedene Säure reinigt man durch Darstellen des Hydrochlorides, oder man löst sie in möglichst wenig siedendem Wasser und fällt mit dem dreifachen Volumen Alkohol (ERLENMEYER sen., *LFP.* A. 219, 213). — Krystallisiert aus Alkohol wasserfrei als verfilzte Masse; Prismen mit  $1\frac{1}{2}$   $H_2O$  (aus Wasser oder Ammoniak). Verliert das Krystallwasser



über Schwefelsäure. Bräunt sich bei 220° und zersetzt sich unter Aufschäumen bei 240—245°. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Ammoniak. Die wäßr. Lösung reagiert neutral und besitzt bittersüßen Geschmack. —  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-alanin liefert bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch 4-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 389). Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-alanin (s. u.). Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak. —  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Grünlichblauer krystallinischer Niederschlag. Verliert über Schwefelsäure oder bei 100° 1  $\text{H}_2\text{O}$  und wird rein blau; wird bei 130° wasserfrei, nimmt dann aber an der Luft wieder 1  $\text{H}_2\text{O}$  auf. Schwer löslich in heißem Wasser, kaum löslich in kaltem, unlöslich in Alkohol und Äther (E. sen., L.). —  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}_2 + \text{HCl}$ . Krystalle (aus 20%iger Salzsäure). Rhombisch (HAUSHOFFER, Z. Kr. 7, 287; J. 1882, 365). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in kalter 20%iger Salzsäure (E. sen., L.).

*Diaminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-propionsäure.*

$\beta$ -[3,4-Diamino-phenyl]-propionsäure, 3,4-Diamino-hydrozimtsäure  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von 3-Nitro-4-amino-hydrozimtsäure (S. 492) mit Zinn und Salzsäure (GABRIEL, B. 15, 2292). — Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ , die bei 100° das Krystallwasser verlieren. F: 142—144°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, spurenweise in Äther, nicht merklich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Alkalien und Säuren.

$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propionsäure, 4- $\alpha$ -Diamino-hydrozimtsäure,  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-alanin  $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure (S. 506) mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER sen., LIPP, A. 219, 219). Beim Behandeln von  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester (Bd. IX, S. 609) mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, A. 219, 223; F., MÄHLY, A. 229, 227). — *Darst.* Man behandelt 50 g  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-acrylsäure-äthylester mit 500 g Salzsäure (D: 1,10) und 250 g Zinn erwärmt nach erfolgter Lösung noch  $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade, verdunstet dann die durch Schwefelwasserstoff entzinnnte Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in wenig Wasser und neutralisiert mit Ammoniak; durch Ausschütteln mit Äther entzieht man der Lösung das als Nebenprodukt gebildete 4-Amino-benzylcyanid und verdunstet sie dann über Schwefelsäure (E. sen., LIPP; vgl. F., M.). — Prismen mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei 140° (E. sen., L.). Zersetzt sich bei 245—250° (E. sen., L.). Unlöslich in Äther und in kaltem Alkohol, mäßig löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem (E. sen., L.). Die wäßr. Lösung reagiert neutral und schmeckt süß (E. sen., L.). — Entwickelt beim Kochen mit Kalilauge kein Ammoniak (E. sen., L.). Wird die salzsaure oder schwefelsaure Lösung bei 0° mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit versetzt und dann gekocht, so entsteht glatt inakt. Tyrosin (S. 621); wendet man überschüssige salpetrige Säure an, so entsteht neben inakt. Tyrosin inakt.  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (Bd. X, S. 426) (E. sen., L., A. 219, 170, 226). —  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2)_2$ . Amethystfarbene Nadeln. Unlöslich in kaltem Alkohol, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, weit leichter in heißem (E. sen., L.). —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl}$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol (E. sen., L.). —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Nadeln (aus Alkohol) (F., M., A. 229, 228). —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2 + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Gelbe Krystallkrusten (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (E. sen., L.).

2. *Aminoderivate der  $\alpha$ -Phenyl-propionsäure*  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Bd. IX, S. 524).

$\alpha$ -[4-Amino-phenyl]-propionsäure, 4-Amino-hydratropasäure  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln der 4-Nitro-hydratropasäure (Bd. IX, S. 526) mit Zinn und Salzsäure (TRENIUS, A. 227, 267). — Gelbliche Blättchen (aus Wasser). F: 128°; löslich in Wasser, Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff (T.). — Wird von salpetriger Säure in 4-Oxy-hydratropasäure (Bd. X, S. 258) umgewandelt (T.; vgl. BOUGAULT, A. ch. [7] 25, 510). —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in konz. Salzsäure (T.).

$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Amino-hydratropasäure,  $\alpha$ -Phenyl-alanin  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Digerieren von Acetophenon-cyanhydrin (Bd. X, S. 260) mit 1 Mol.-Gew. alkoh. Ammoniak im geschlossenen Gefäß bei 60—80° und Behandeln des entstandenen Nitrils des  $\alpha$ -Phenylalanins erst mit rauch. Salzsäure bei Zimmer-temperatur und dann mit verd. Salzsäure und etwas Alkohol bei Siedetemperatur der Flüssigkeit (TREMANN, KÖHLER, B. 14, 1981). Durch Behandeln von Acetophenon (Bd. VII, S. 271) mit alkoh. Ammoniumcyanidlösung unter Druck bei 80° und Kochen des entstandenen Nitrils



mit Salzsäure (JAWELow, B. 39, 1195, 1197). — Federartig verzweigte Nadeln (aus Wasser). Sublimiert gegen  $260^\circ$ , ohne zu schmelzen (T., K.). Äußerst leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol und Äther (T., K.). Beim Kochen des salzsauren Salzes in wäßr. Lösung mit Natriumnitrit entsteht quantitativ Atrolactinsäure (Bd. X, S. 259) (T., K.). —  $Cu(C_9H_{10}O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Hellblaue Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser (J.). — Hydrochlorid. Nadeln. Löslich in absol. Alkohol (T., K.).

Amid  $C_9H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus dem Nitril (s. u.) beim Behandeln mit rauchender Salzsäure (JAWELow, B. 39, 1197). —  $C_9H_{10}ON_2 + HCl$ . Prismen. F: oberhalb  $250^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff.

Nitril  $C_9H_{10}N_2 = H_2N \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$ . B. s. o. im Artikel  $\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure. — Dunkelgelbes Öl.  $Kp_{12,5}$ :  $101-104^\circ$  (Zers.) (JAWELow, B. 39, 1195). — Bei der Einw. von alkal. Kaliumpermanganatlösung entsteht Benzoesäure (J.). Bei der Reduktion mit Natrium in Alkohol wird Ammoniak und  $\alpha$ -Phenyl-äthylamin (Bd. XII, S. 1094) gebildet (J.). Bei der Einw. von Salzsäure entsteht zunächst  $\alpha$ -Amino-hydratropasäure-amid (J.), dann  $\alpha$ -Amino-hydratropasäure (TIEMANN, KÖHLER, B. 14, 1981). —  $C_9H_{10}N_2 + HCl$ . Gelbliche Nadeln (aus Äther). F:  $96-97^\circ$ ; leicht löslich in Wasser und absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff; die wäßr. Lösung reagiert stark sauer (J.). Zersetzt sich beim Krystallisieren aus Wasser in Acetophenon und Ammoniumchlorid (J.).

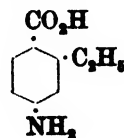
$\alpha$ -Anilino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-amid,  $\alpha$ -Anilino-hydratropasäure-amid  $C_{17}H_{16}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit konz. Schwefelsäure; man gießt die Lösung nach mehreren Stunden in Wasser und fällt die Lösung durch Ammoniak (JACOBY, B. 19, 1516). — Drusen (aus Alkohol). F:  $119^\circ$ . Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

$\alpha$ -Anilino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril,  $\alpha$ -Anilino-hydratropasäure-nitril  $C_{17}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Bei mehrstündigem Digerieren von rohem Acetophenon-cyanhydrin (Bd. X, S. 260) mit Anilin in Äther. Lösung unter Druck bei  $40^\circ$  bis  $50^\circ$  (JACOBY, B. 19, 1515). Aus salzsaurem Anilin, 98%igem Cyankalium und Acetophenon in Ligroin (BUCHERER, GROLKE, B. 39, 992). — Prismen (aus Alkohol). F:  $152^\circ$  (J.),  $155^\circ$  bis  $156^\circ$  (B., G.). Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Benzol und Ligroin, leicht in Äther (J.). — Liefert beim Erwärmen in alkoh. Lösung mit Hydroxylamin Acetophenon-oxim (Bd. VII, S. 278) (J.). Leitet man Chlorwasserstoff in die Lösung des Nitrils in absol. Alkohol, so fällt 1.3.5-Triphenyl-benzol (Bd. V, S. 737) aus (J.).

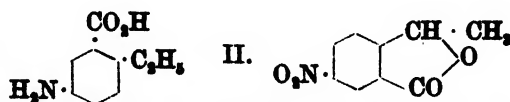
$\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Amino-hydratropasäure  $C_9H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. POSNER, B. 38, 2316<sup>1)</sup>. — B. Bei 1-stdg. Kochen von Atropasäure (Bd. IX, S. 610) mit überschüssiger alkoh. Hydroxylaminlösung (POSNER, B. 36, 4315). — Krystalle (aus Wasser). F:  $233^\circ$ ; schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln; die Salze sind in Wasser leicht löslich (P., B. 36, 4315). — Gibt bei der Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure Tropasäure (Bd. X, S. 261<sup>2)</sup>).

3. *Aminoderivate der 2-Äthyl-benzoesäure*  $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 526).

4-Amino-2-äthyl-benzoesäure  $C_9H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-2-äthyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 527) durch Zinn und Salzsäure (GIEBE, B. 29, 2537). — Nadeln (aus Wasser). F:  $179-180^\circ$ . Wird von Salzsäure bei  $180^\circ$  nicht verändert. — Sulfat. In Wasser sehr wenig löslich.



5-Amino-2-äthyl-benzoesäure  $C_9H_{11}O_2N$ , Formel I. B. Aus 5-Nitro-2-äthyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 527) durch Zinn und Salzsäure (GIEBE, B. 29, 2537). Das Hydrojodid entsteht bei  $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 g 5-Nitro-1-methyl-phthalid (Formel II) (Syst. No. 2463) mit 0,4 g rotem Phosphor und 4,2 ccm Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^\circ$ ) auf  $170-180^\circ$  (G., B. 29, 2538). — Nadeln (aus Wasser). F:  $179-180^\circ$ . Schwer



<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. auch nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] POSNER, A. 389, 85, 110.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu P., A. 389 [1912], 86, 111; Mc KENZIE, STRATHERN, Soc. 127 [1925], 86.

löslich in Chloroform, Ligroin und Benzol, leichter in Alkohol, am leichtesten in Äther. Zerfällt beim Destillieren mit Baryt in Kohlendioxyd und 4-Amino-1-äthyl-benzol (Bd. XII, S. 1090).

**2-[β-Amino-äthyl]-benzoesäure**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben anderen Verbindungen bei 12-stdg. Erhitzen von 5 g des Benzoylderivats (s. u.) mit 30 ccm konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150–160° (BAMBERGER, DIECKMANN, B. 26, 1217). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt je nach der Art des Erhitzens zwischen 160–165°. Äußerst löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt oder beim Eindampfen der wäßr. Lösung der Säure oder des salzsauren Salzes entsteht Dihydroisocarbostyryl (Syst. No. 3183). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Blättchen (aus absol. Alkohol). F: 199–200°. Leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. —  $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Schmilzt ziemlich scharf bei 230° unter Zersetzung.

**2-[β-Benzamino-äthyl]-benzoesäure**  $C_{18}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Man versetzt eine Suspension von 3 g N-Benzoyl-tetrahydroisochinolin (Syst. No. 3062) in  $\frac{1}{2}$  l Wasser bei 70–80° mit einer Lösung von 6 g Kaliumpermanganat und 1 g kristallisierter Soda in 160 g Wasser; die abfiltrierte und mit Äther ausgeschüttelte wäßr. Lösung dampft man auf 250 ccm ein, versetzt sie heiß mit verd. Schwefelsäure, filtriert nach dem Erkalten und kristallisiert den Filtrückstand aus viel heißem Wasser um (B., D., B. 26, 1214). — Nadelchen (aus Wasser). F: 172°. Unlöslich in Benzol und Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in warmem Äther und Chloroform, leicht in warmem Alkohol, Eisessig und Aceton. Löslich in konz. Mineralsäuren. — Geht durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in N-Benzoyl-dihydroisocarbostyryl (Syst. No. 3183) über. —  $Cu(C_{18}H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$ . Hellblaue Blättchen (aus heißem Wasser). —  $AgC_{18}H_{14}O_3N$ . Krystallinischer lichtbeständiger Niederschlag. —  $Ba(C_{18}H_{14}O_3N)_2 + 6H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Pb(C_{18}H_{14}O_3N)_2 + H_2O$ . Flockiger Niederschlag. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

**4. Aminoderivate der m-Tolylessigsäure**  $C_8H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 528).

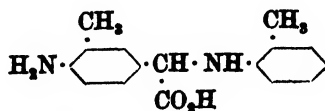
**α-Amino-m-tolylessigsäure**  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril dieser Säure entsteht bei 8–9-stdg. Digerieren des Nitrils der 3-Methyl-mandelsäure (vgl. Bd. X, S. 263) mit alkoh. Ammoniak bei 100°; man zerlegt es durch Kochen mit Alkohol und konz. Salzsäure, verdunstet die saure Lösung und neutralisiert den Rückstand vorsichtig mit Ammoniak (BORNEMANN, B. 17, 1472). — Sechseckige Blättchen (aus Wasser durch Alkohol und Äther). Sublimiert bei vorsichtigem Erhitzen gegen 230°. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin, löslich in Wasser. Die Salze mit Schwermetallen sind weiße, schwer lösliche Niederschläge.

**α-Anilino-m-tolylessigsäure**  $C_{15}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril (s. u.) entsteht, wenn man 1 Mol.-Gew. des in Äther gelösten Nitrils der 3-Methyl-mandelsäure (vgl. Bd. X, S. 263) mit 1 Mol.-Gew. Anilin im verschlossenen Gefäß 4–5 Stdn. bei 100° digeriert; man führt es durch konz. Schwefelsäure in das Amid (s. u.) über, das man durch Kochen mit verd. Salzsäure verseift (B., B. 17, 1471). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 137–139° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol und in siedendem Wasser, unlöslich in Ligroin.

**Amid**  $C_{15}H_{15}ON_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Blättchen (aus heißem Wasser). F: 127–128°; unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (B., B. 17, 1471).

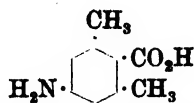
**Nitril**  $C_{15}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. s. im Artikel α-Anilino-m-tolylessigsäure. — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 95°; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin; zersetzt sich in alkoh. Lösung unter Blausäureentwicklung (B., B. 17, 1470).

**4-Amino-α-o-toluidino-8-methyl-phenylelessigsäure**  $C_{16}H_{15}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. Die von OSTROMYSS-LENSKI (B. 40, 4976; 41, 3021, 3027) und von HELLER (A. 358, 352) so formulierte Verbindung wurde nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von HELLER (A. 375, 262) als 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylelessigsäure  $[H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2]_2CH \cdot CO_2H$  (S. 543) erkannt.



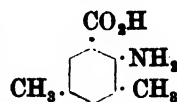
5. *Aminoderivat der 2.6-Dimethyl-benzoesäure*  $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 531).

4-Amino-2.6-dimethyl-benzoesäure, 4-Amino-vic.-m-xylylsäure<sup>1)</sup>  $C_9H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.6-Dimethyl-terephthalsäure-amid-(4) (Bd. IX, S. 876) durch Brom in alkal. Lösung (NOYES, *Am.* 20, 812). — Nadeln (aus Wasser). F: 194—195° (Zers.). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Äther. — Läßt sich durch Diazotieren, Behandeln der Diazoniumsalzlösung mit Kaliumjodid und Reduktion der entstandenen (nicht näher untersuchten) 4-Jod-2.6-dimethyl-benzoesäure mit Zinkstaub und Ammoniak in vic.-m-Xylylsäure überführen. — Hydrochlorid. Schwer löslich.



6. *Aminoderivate der 3.5-Dimethyl-benzoesäure*  $C_9H_{10}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 536).

2-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2-Amino-symm.-m-xylylsäure<sup>2)</sup>, 2-Amino-mesitylensäure<sup>3)</sup>, 3.5-Dimethyl-anthranilsäure<sup>3)</sup>  $C_9H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 537) mit Zinn und konz. Salzsäure (SCHMITZ, *A.* 193, 171). Beim Kochen von 2-Azido-mesitylenaldehyd (Bd. VII, S. 313) mit Natronlauge (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 1321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 191° (korr.) (B., D., *B.* 34, 29), 190° (JACOBSEN, *B.* 11, 2055), 186—187° (SCH.). Leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in Benzol und Wasser (B., D., *B.* 34, 1321). Die alkoh. Lösung zeigt im direkten Sonnenlicht blauviolette Fluorescenz (B., D., *B.* 34, 29).

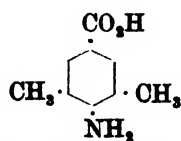


Methylester  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 2-Amino-mesitylensäure und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (MEYER, *M.* 25, 1203). — Krystalle (aus Äther oder Aceton). F: 39°.

2-Acetamino-3.5-dimethyl-benzonitril, 2-Acetamino-mesitylensäure-nitril<sup>3)</sup>  $C_{11}H_{13}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CN$ . B. 1,2 g 2-Amino-mesitylenaldoxim (S. 65) und 3,5 g Acetanhydrid werden anfangs schwach erwärmt und dann etwa 6 Minuten gekocht (BAMBERGER, WEILER, *J. pr.* [2] 58, 345). — Nadeln (aus Benzol). F: 196,5—197,5°. Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in heißem Benzol, Äther und in Wasser. — Geht bei kurzem Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien in 4-Oxo-2.6.8-trimethyl-chinazolidinhydril (Syst. No. 3568) über.

6-Nitro-2-amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 6-Nitro-2-amino-mesitylensäure<sup>3)</sup>  $C_9H_9O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Man leitet Schwefelwasserstoff durch eine Lösung von 2.6-Dinitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 538) in konz. Ammoniak auf siedendem Wasserbade (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 31). — Schwefelgelbe Nadeln (aus Wasser), sechseckige Platten (aus Alkohol). F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, ziemlich in Äther und siedendem Xylol, ziemlich schwer in siedendem Wasser.

4-Amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 4-Amino-symm.-m-xylylsäure<sup>1)</sup>, 4-Amino-mesitylensäure<sup>2)</sup>  $C_9H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 537) mit Zinn und konz. Salzsäure beim Erhitzen (FITTIG, BRUECKNER, *A.* 147, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 235°; wenig löslich in Wasser, leicht in heißem Alkohol (F., B.).



Wird von salpetriger Säure in der Wärme in 4-Oxy-mesitylensäure (Bd. X, S. 266) übergeführt (JACOBSEN, *B.* 12, 608). —  $C_9H_{11}O_2N + HCl$ . Nadeln. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung scheidet sich die freie Säure aus (F., B.).

Methylester  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-mesitylensäure und Methylalkohol in konz. Schwefelsäure (MEYER, *M.* 25, 1203). — Krystalle (aus verd. Methylalkohol). F: 93°.

2 oder 4-Nitro-4 oder 2-amino-3.5-dimethyl-benzoesäure, 2 oder 4-Nitro-4 oder 2-amino-mesitylensäure  $C_9H_9O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von 2.4-Dinitro-mesitylensäure (Bd. IX, S. 538) in konz. Ammoniak auf siedendem Wasserbade (BAMBERGER, DEMUTH, *B.* 34, 32). — Krystalle (aus Alkohol + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 277,5°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Xylol und Ligroin, sehr wenig in kaltem Wasser.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „vic.-m-Xylylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 531.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „symm.-m-Xylylsäure“ oder „Mesitylensäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 536.

<sup>3)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_{10}H_{12}O_2$ .

1. *Aminoderivate der  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure*  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 539).

$\gamma$ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das salzsaure Salz entsteht beim Erhitzen des  $\gamma$ -[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure-nitrils (s. u.) mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf  $125^\circ$  (v. BRAUN, B. 40, 1843). — Die freie Säure konnte nicht erhalten werden. Das salzsaure Salz gibt beim Eindampfen mit Ammoniak oder beim Schmelzen die Verbindung  $C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ | \quad | \\ NH - CO \end{smallmatrix} \cdot CH_2$  (Syst. No. 3183) (v. B., B. 40, 1843). Läßt sich durch Diazotierung und Ersatz der Diazogruppe durch Wasserstoff in  $\gamma$ -Phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 539) überführen (v. B., C. 1909 II, 1993). Beim Erwärmen des salzsauren Salzes mit Alkohol entsteht  $\gamma$ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure-äthylester (s. u.) (v. B., B. 40, 1846). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol + Äther). F:  $201^\circ$ ; ziemlich schwer löslich in absol. Alkohol (v. B., B. 40, 1844). —  $2 C_{10}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangefarbene Krystalle. Färbt sich bei  $185^\circ$  dunkel und schmilzt bei  $208^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Wasser (v. B., B. 40, 1844).

Äthylester  $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen des salzsauren Salzes der  $\gamma$ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure (s. o.) mit Alkohol (v. B., B. 40, 1846). — Schwer bewegliches Öl.  $Kp_{10}$ :  $191^\circ$ . Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Geruchlos.

$\gamma$ -[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln einer alkal. Lösung von  $\gamma$ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure mit Benzoylchlorid (v. B., B. 40, 1845). Bei kurzem Kochen des  $\gamma$ -[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure-äthylesters (s. u.) mit wäbrg-alkohol. Kalilauge (v. B.). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $156^\circ$ . Ist in kleiner Menge unverändert destillierbar. Leicht löslich in Äther.

Äthylester  $C_{19}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\gamma$ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure-äthylester (s. o.) nach der SCHOTTEN-BAUMANNschen Methode (v. B., B. 40, 1846). — Blättchen (aus wäbr. Methylalkohol). F:  $97^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol. — Gibt bei kurzem Kochen mit wäbrg-alkoholischer Kalilauge  $\gamma$ -[2-Benzamino-phenyl]-buttersäure.

Nitril  $C_{17}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CN$ . B. Beim Kochen des 1°-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzols (Bd. XII, S. 1143) mit Kaliumcyanid in wäbrg-alkoholischer Lösung (v. B., B. 40, 1842). — Nadelchen (aus Methylalkohol). F:  $128^\circ$ . Löslich in Alkohol, schwer löslich in Methylalkohol und Äther, unlöslich in Ligroin. — Gibt beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf  $125^\circ$  neben Benzoesäure das salzsaure Salz der  $\gamma$ -[2-Amino-phenyl]-buttersäure (s. o.).

$\gamma$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Neben ihrem Lactam (Syst. No. 3183) beim Erhitzen von  $\beta$ -Benzal-propionsäure-amid (Bd. IX, S. 613) mit konz. Ammoniak auf  $160^\circ$  (KÖHL, B. 36, 174; vgl. auch FITTIG, B. 17, 203). — Krystalldrusen. F:  $216^\circ$ . —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Säulen. F:  $180^\circ$  (Zers.).

$\beta$ -Nitro- $\gamma$ -anilino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-methylester  $C_{17}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4) \cdot CH(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen des  $\beta$ -Benzal-propionsäure-methylester-pseudonitrosits (Bd. IX, S. 613) mit Anilin in Alkohol (WIELAND, A. 329, 254). — Krystalle (aus Benzol). F:  $122^\circ$ . Sehr leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Eisessig, erheblich löslich in Wasser, schwer in Kohlenwasserstoffen. Löslich in Alkalien. Bildet ein leicht dissoziierbares Hydrochlorid.

$\alpha$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt  $\alpha$ -Brom- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 539) mit der 5-fachen Menge  $25\%$ ig. wäbrigem Ammoniak 3 Stdn. im Druckrohr auf  $100^\circ$  (E. FISCHER, SCHMITZ, B. 39, 2213). Durch Reduktion der  $\alpha$ -Oximino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure (Bd. X, S. 699) in wäbr. Lösung mit Natriumamalgam oder besser mit Aluminiumamalgam in wasserhaltigem Äther (KNOOP, HONSSL, B. 39, 1479). — Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). Schmilzt, schnell erhitzt, bei  $293$ — $295^\circ$  unter Zersetzung; löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol, unlöslich in den anderen organischen Lösungsmitteln; ist geschmacklos (K., H.). —  $Cu(C_{10}H_{13}O_2N)_2$ . Flockiger, schwach blauer Niederschlag. Sehr wenig löslich in Wasser (E. F., SCH.).

2. *Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-buttersäure*  $C_{10}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 540).

$\beta$ -[4-Amino-phenyl]-buttersäure  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-buttersäure (Bd. IX, S. 541) durch Reduktion mit Schwefelammonium (SCHROETER, B. 40, 1596). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F:  $176^\circ$ .

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. E. FISCHER, SCHMITZ, B. 39, 2210. — B. Aus  $\alpha$ -Brom- $\beta$ -phenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 541) und der 10-fachen Menge 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 100° (E. F., SCH., B. 39, 355). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus kochendem Wasser); verliert das Krystallwasser bei 4-stdg. Erhitzen im Vakuum auf 80°; die trockne Substanz färbt sich bei 247° gelb und schmilzt bei 252° (korr.) unter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser, löslich in kochendem absolutem Alkohol; hat unangenehmen, bitterlichen Geschmack. — Kupfersalz. Hellblaue mikroskopische Nadeln oder schmale Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Hydrochlorid. Blättchen (aus warmer Salzsäure).

3. **Aminoderivate der  $\alpha$ -Phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 541).

**$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-buttersäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril (s. u.) erhält man aus Propiophenon (Bd. VII, S. 300) und einer starken alkoh. Lösung von Ammoniumcyanid beim Erhitzen unter Druck auf etwa 80°; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (JAWELow, B. 39, 1199). — Prismen (aus Wasser).

Nitril  $C_{10}H_{11}N_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_2 \cdot CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $C_{10}H_{11}N_2 + HCl$ . Prismen (aus Wasser). F: 118–119° (J., B. 39, 1199).

4. **Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-isobuttersäure**  $C_{10}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 542).

**$\beta$ -[3-Amino-phenyl]-isobuttersäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von  $\beta$ -[3-Amino-phenyl]-methacrylsäure (S. 526) mit konz. Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (V. MILLER, ROHDE, B. 23, 1900). — Öl.

**$\beta$ -[3-Benzamino-phenyl]-isobuttersäure**  $C_{17}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -[3-Amino-phenyl]-isobuttersäure durch Benzoylierung (v. M., R., B. 23, 1900). — F: 147–148°. Ziemlich leicht löslich in warmem Benzol.

**$\beta$ -[2-Nitro-4-amino-phenyl]-isobuttersäure**  $C_{10}H_{13}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -[2,4-Dinitro-phenyl]-isobuttersäure (Bd. IX, S. 543) mit Ammoniumsulfid (EDELREANU, Soc. 53, 560). — Rote Tafeln (aus Wasser). F: 138°. — Gibt bei 2-stdg. Kochen mit Ammoniumsulfid 7-Amino-2-oxo-3-methyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3427).

5. **Aminoderivat der 2-Propyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{13}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 544).

**$\alpha$ -Amino-2-propyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der  $\alpha$ -Nitro-2-propyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 544) (GOTTLIEB, B. 32, 964). — Nadeln (aus Wasser). F: 157–158°. Schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

6. **Aminoderivate der  $\beta$ -p-Tolyl-propionsäure**  $C_{10}H_{13}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 545).

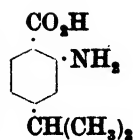
**$\beta$ -Amino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure**  $C_{11}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch 5–6-stdg. Kochen von 18 g 4-Methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 617) mit einer Hydroxylaminlösung (erhalten beim Versetzen einer Lösung von 6 g Natrium in 200 ccm Alkohol mit einer Lösung von 18 g salzsaurem Hydroxylamin in möglichst wenig heißem Wasser, schnelles Abkühlen und Filtrieren) (POSNER, OFFERMANN, B. 39, 3711). — Farbloses krystallinisches Pulver (aus Wasser). F: 226°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, ziemlich schwer in heißem, sehr wenig in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkalien und Säuren. — Liefert bei Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure (Bd. X, S. 270). —  $Cu(C_{10}H_{13}O_2N)_2 + 4 H_2O$ . Himmelblaues Pulver. Wird bei 110–115° wasserfrei.

**$\beta$ -Benzamino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure**  $C_{17}H_{17}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Amino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure und Benzoylchlorid nach SCHOTTEN-BAUMANN (P., O., B. 39, 3711). — Blättchen (aus Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Eisessig, Chloroform, heißem Alkohol, schwer in Wasser und kaltem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Petroläther.

**$\beta$ -Ureido- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure**  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Amino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure (s. o.) in wäBr. Lösung und einer Lösung von Kaliumcyanat in wenig Wasser auf dem Wasserbad (P., O., B. 39, 3712). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 210°. Leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser, Benzol und Ligroin.

7. **Aminoderivate der 4-Isopropyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{13}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 546).

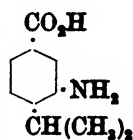
**2-Amino-4-isopropyl-benzoesäure, 2-Amino-cuminsäure<sup>1)</sup>, 4-Isopropyl-anthranilsäure<sup>2)</sup>**  $C_{10}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 2-Nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 549) mit Ammoniak und Ferrosulfat (WIDMAN, *B.* 19, 270). Durch Reduktion der 5-Brom-2-nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) in wäBr. Lösung mit Natriumamalgam (FILETI, CROSA, *G.* 21 I, 32). — Quadratische Blätter oder Tafeln. *F.*: 114—115° (W.). Löslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in Wasser (*F.*, *C.*).



**3-Brom-2-amino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Brom-2-amino-cuminsäure<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_{11}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Br(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 3-Brom-2-nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Ammoniak und Ferrosulfat (FILETI, CROSA, *G.* 21 I, 38). — Prismen (aus alkoholhaltigem Wasser). *F.*: 173—174°. Schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol und Äther.

**5-Brom-2-amino-4-isopropyl-benzoesäure, 5-Brom-2-amino-cuminsäure<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_{11}O_2NBr = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3Br(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von 5-Brom-2-nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Ammoniak und Ferrosulfat (FILETI, CROSA, *G.* 21 I, 33). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 166—167°. Schwer löslich in Wasser, besser in Äther, leicht in Alkohol.

**3-Amino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Amino-cuminsäure<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3-Nitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Eisenfeile und Essigsäure (PATERNO, FILETI, *G.* 5, 384; *J.* 1875, 747) oder besser mit Schwefelammonium (CAHOUBS, *A. ch.* [3] 53, 334; *A.* 109, 18; LIPPMANN, LANGE, *B.* 13, 1661; *M.* 1, 216; *Fl.*, *G.* 11, 15). — Existiert in zwei Formen; die labile Form bildet Tafeln (aus Wasser) und schmilzt bei 104°, die stabile Form besteht aus Schuppen vom Schmelzpunkt 129° und entsteht sehr leicht aus der ersten (*Pa.*, *Fl.*; *Fl.*, *G.* 11, 18). Durch längeres Kochen mit 50 Tln. Wasser oder durch Erhitzen mit 20 Tln. Wasser im geschlossenen Rohr auf 110° geht die stabile Form in die labile Form über; die Umwandlung erfolgt aber meist nicht vollständig (*Fl.*, *G.* 11, 16, 17). Beim Aufbewahren oder durch Reiben mit einem harten Gegenstande geht die labile Form wieder in die stabile Form über (*Fl.*, *G.* 11, 16). — 3-Amino-cuminsäure ist in kaltem Wasser wenig löslich, viel mehr in siedendem, leicht in Alkohol und Äther (*Ca.*). — Zerfällt bei der Destillation mit Baryt oder Ätzkali in Kohlendioxyd und 2-Amino-cumol (Bd. XII, S. 1147) (*Ca.*; *Fl.*, *G.* 13, 359, 379). Durch Einleiten von Stickoxyd in die neutrale Lösung des Nitrats oder Hydrochlorids erhält man 3-Oxy-cuminsäure (Thymoorycuminsäure, Bd. X, S. 272) (*Li.*, *La.*; vgl. *Ca.*). —  $AgC_{10}H_{13}O_2N$ . Weißer Niederschlag (*Li.*, *La.*). —  $Zn(C_{10}H_{13}O_2N)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (*Li.*, *La.*). —  $C_{10}H_{13}O_2N + HCl$ . Prismen oder Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (*Ca.*; LIPPMANN, STRECKER, *B.* 12, 79). — Nitrat. Prismen (*Ca.*). —  $2 C_{10}H_{13}O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser (*Ca.*). —  $2 C_{10}H_{13}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rötliche Nadeln (aus Alkohol) (*Ca.*).



**Methylester**  $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Nitro-cuminsäure-methylester (Bd. IX, S. 550) mit Zinn und Salzsäure (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 439). — Prismen oder Tafeln (aus Benzol-Ligroin). *F.*: 51—52°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther und Benzol.

**Äthylester**  $C_{12}H_{17}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion des 3-Nitro-cuminsäure-äthylesters (Bd. IX, S. 550) mit Ammoniumsulfid in alkoh. Lösung (CAHOUBS, *A. ch.* [3] 53, 339; *A.* 109, 21). — Schweres Öl. Verbindet sich mit Mineralsäuren.

**Nitril**  $C_{10}H_{13}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 3-Nitro-cuminsäure-nitril (Bd. IX, S. 550) in alkoh. Lösung mit Zink und Salzsäure (CZUMPELIK, *B.* 2, 183). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 45°. *Kp.*: 305°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Verbindet sich mit Säuren; die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. — Hydrochlorid. Sechseckige Tafeln. — Sulfat. Nadelbündel. —  $2 C_{10}H_{13}N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystalle.

**3-Acetamino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Acetamino-cuminsäure**  $C_{13}H_{15}O_3N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erhitzen von 3-Amino-cuminsäure mit Essigsäureanhydrid (FILETI, *G.* 11, 18; WIDMAN, *B.* 16, 2579). Beim Behandeln von Methyl-

cumazonsäure  $HO_2C \cdot C_6H_3 \begin{matrix} C(CH_3)_2 \cdot O \\ \diagup \\ N = \\ \diagdown \\ C \cdot CH_3 \end{matrix}$  (Syst. No. 4308), gelöst in Natronlauge, mit Natriumamalgam (*W.*, *B.* 16, 2578). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 246° (W.), 248—250° (F.). Sublimiert in Nadeln bei sehr vorsichtigem Erhitzen (W.). 100 Tle. Alkohol lösen bei 20,5° 0,9 Tle. Säure; wenig oder gar nicht löslich in den übrigen Lösungsmitteln (F.).

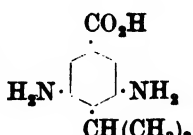
<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Cuminsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

<sup>2)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.



**3-Chloracetamino-4-isopropyl-benzoesäure-methylester, 3-Chloracetamino-cuminsäure-methylester**  $C_{13}H_{18}O_2NCl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-cuminsäure-methylester und Chloressigsäurechlorid in Benzol bei Zimmertemperatur (ABENIUS, *J. pr.* [2] 40, 440). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 101—102°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwer in Wasser und Ligroin.

**3-Äthoxyacetamino-4-isopropyl-benzoesäure, 3-Äthoxyacetamino-cuminsäure**  $C_{14}H_{20}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3-Chloracetamino-cuminsäure-methylester (s. o.) mit alkoh. Kali (A., *J. pr.* [2] 40, 442). — Vierseitige Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 140°. Schwer löslich in Wasser und Petroläther, sehr leicht in absol. Alkohol, Äther und Benzol.

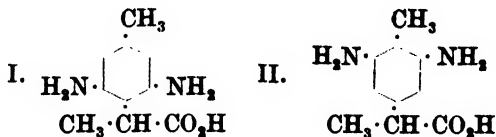
**3.5-Diamino-4-isopropyl-benzoesäure, 3.5-Diamino-cuminsäure**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.5-Dinitro-cuminsäure (Bd. IX, S. 550) mit Zinn und Salzsäure (LEPPMANN, *B.* 15, 2144) oder mit Eisenfeile und Essigsäure (BOULLET, *C. r.* 43, 399; *J.* 1856, 467 H<sub>2</sub>N ·  · NH<sub>2</sub>, Anm. 2) oder auch mit Ammoniumsulfid (L.). — Blättchen (aus Äther). F: 192° (L.). Krystallisiert aus Wasser mit 1 Mol. H<sub>2</sub>O, das bei 110° entweicht (L.). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Äther, Alkalien und Säuren (L.). —  $AgC_{10}H_{13}O_2N_2 + H_2O$ . Käsiger Niederschlag. Wird durch Licht und durch Wasser zerlegt (L.). —  $C_{10}H_{14}O_2N_2 + HCl + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser; unlöslich in Salzsäure (L.).

**8. Aminoderivate der  $\alpha$ -p-Tolyl-propionsäure**  $C_{10}H_{13}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 551).

**$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -p-tolyl-propionsäure**  $C_{10}H_{13}O_2N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril (s. u.) erhält man aus Methyl-p-tolyl-keton (Bd. VII, S. 307) und Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung beim Erhitzen unter Druck auf etwa 80°; man verseift es durch Kochen mit Salzsäure (JAWELOW, *B.* 39, 1198). — Nadelbüschel (aus heißem Wasser). Sublimiert ohne zu schmelzen. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, reichlicher beim Erwärmen. — Kupfersalz. In heißem Wasser fast unlöslich.

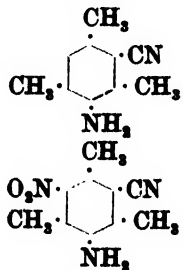
**Nitril**  $C_{10}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $C_{10}H_{12}N_2 + HCl$ . Gelbliche Nadeln. F: 104—105° (J., *B.* 39, 1198).

**$\alpha$ -[2.6- oder 3.5-Diamino-4-methyl-phenyl]-propionsäure,  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , Formel I oder II. B. Aus der  $\alpha$ -[2.6- oder 3.5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-propionsäure (Bd. IX, S. 551) in ammoniakalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff (ERRERA, BALDRACCO, *G.* 21 II, 470). — Flocken. Unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Bei der Destillation des Bariumsalzes mit Baryt entsteht 2.6- oder 3.5-Diamino-1-methyl-4-äthyl-benzol (Bd. XIII, S. 189).**

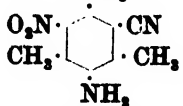


**9. Aminoderivate der 2.4.6-Trimethyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 553).

**3-Amino-2.4.6-trimethyl-benzonitril, eso-Amino- $\beta$ -isodurylsäure-nitril**  $C_{10}H_{11}N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus eso-Nitro- $\beta$ -isodurylsäure-nitril (Bd. IX, S. 554) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÜSTER, STALLBERG, *A.* 278, 218). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 160°. Leicht löslich in Alkohol.



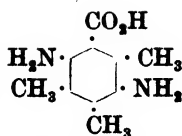
**5-Nitro-3-amino-2.4.6-trimethyl-benzonitril, eso-Nitro-eso-amino- $\beta$ -isodurylsäure-nitril**  $C_{10}H_{11}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 12-stdg. Erhitzen von eso-Dinitro- $\beta$ -isodurylsäure-nitril (Bd. IX, S. 554) mit alkoh. Ammoniumsulfid in Druckflaschen auf 100° (K., St., *A.* 278, 221). — Krystalle (aus Alkohol). F: 230°.



**10. Aminoderivat der 2.4.5-Trimethyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{12}O_2 = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 554).

<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Cuminsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

**3.6-Diamino-2.4.5-trimethyl-benzoessäure, *eso*-Diamino-duryl-säure**  $C_{10}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von *eso*-Dinitro-durylsäure (Bd. IX, S. 555) mit Zinkstaub und verd. Essigsäure (N $\pi$ r, A. 237, 9). — Wasserhaltige Nadeln; wird bei 110° wasserfrei und schmilzt dann gegen 221° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol, kaum löslich in Äther. — Geht durch Oxydation mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Platinchlorid in Pseudocumochinon-*eso*-carbonsäure (Bd. X, S. 803) über. Liefert mit Essigsäureanhydrid bei längerem Erhitzen auf 140° ein bei 275° schmelzendes Derivat.



## 5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{14}O_2$ .

1. **Aminoderivate der  $\delta$ -Phenyl-*n*-valeriansäure**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 556).

**$\delta$ -[2-Amino-phenyl]-*n*-valeriansäure**  $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 1—2-stdg. Kochen von  $\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure (s. u.) in absol. Alkohol mit 4%igem Natriumamalgam (DIEHL, EINHORN, B. 20, 385). Man kondensiert 1<sup>3</sup>-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzol (Bd. XII, S. 1143) mit Natriummalonsäurediäthylester in Alkohol und erhitzt das ölige Reaktionsprodukt mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 160° (v. BRAUN, B. 40, 1841). — Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). F: 60—62° (D., E.).

**$\delta$ -[2-Benzamino-phenyl]-*n*-valeriansäure**  $C_{18}H_{19}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\delta$ -[2-Amino-phenyl]-*n*-valeriansäure (s. o.) und Benzoylchlorid in alkal. Lösung (v. BRAUN, B. 40, 1842). Man kondensiert 1<sup>3</sup>-Jod-2-benzamino-1-propyl-benzol mit Natriummalonsäurediäthylester, kocht das ölige Reaktionsprodukt mit Alkalien, säuert an und erhitzt die ausgefallene Verbindung bis zum Schmelzpunkt (v. B., B. 40, 1842). — Krystalle (aus heißem Wasser + wenig Alkohol). F: 127°.

**$\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure**  $C_{11}H_{13}O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen von 1 Tl. der  $\beta$ . $\gamma$ - oder  $\gamma$ . $\delta$ -Dibrom- $\delta$ -[*x.x*-dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure (s. u.) mit 5 Tln. Alkohol, 2 Tln. konz. Salzsäure und granuliertem Zink; aus dem resultierenden Öl stellt man durch Erwärmen mit 10%iger Natronlauge das Natriumsalz dar, das man mit Salzsäure zerlegt (DIEHL, EINHORN, B. 20, 381). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus verd. Alkohol). Verliert das Wasser über Schwefelsäure, leichter bei 70°. Schmilzt wasserhaltig bei 96°, verliert bei 102° plötzlich das Krystallwasser und zersetzt sich dann bei 223° unter Gasentwicklung. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Wird durch Kochen mit Alkalien nicht verändert. Konz. Salzsäure wirkt bei 140° nicht ein.

**Äthylester**  $C_{13}H_{17}O_2NBr_2 = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Das Hydrochlorid (s. u.) entsteht durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in eine am Rückflußkühler erhitzte Lösung der  $\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure in absol. Alkohol (D., E., B. 20, 383). Durch Wasser wird aus dem Salz der freie Äthylester abgeschieden. — Öl. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei 135—136° (unter Verlust von Chlorwasserstoff).

**$\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-acetamino-phenyl]-*n*-valeriansäure**  $C_{13}H_{15}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure und Essigsäureanhydrid (D., E., B. 20, 383). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigester und Eisessig.

**Äthylester**  $C_{15}H_{19}O_2NBr_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Man behandelt  $\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure mit Essigsäureanhydrid und dampft das Reaktionsgemisch wiederholt mit Alkohol ab (D., E., B. 20, 384). — Krystalle. F: 139°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

**$\beta$ . $\gamma$ - oder  $\gamma$ . $\delta$ -Dibrom- $\delta$ -[*x.x*-dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure**  $C_{11}H_{11}O_2NBr_4 = H_2N \cdot C_6H_2Br_4 \cdot [CH_2]_4 \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot C_6H_2Br_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot C_6H_2Br_4 \cdot CHBr \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\delta$ -[2-Amino-phenyl]- $\beta$  oder  $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure (S. 529) und Brom in Eisessig (D., E., B. 20, 379). — Nadeln (aus Chloroform). Schmilzt unter Zersetzung bei 167°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwerer in Chloroform, unlöslich in Wasser, Schwefelkohlenstoff und verd. Mineralsäuren. — Wird durch Zink und alkoholische Salzsäure zu  $\delta$ -[*x.x*-Dibrom-2-amino-phenyl]-*n*-valeriansäure (s. o.) reduziert.

2. **Aminoderivate der  $\alpha$ -Methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure**  $C_{11}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 559).

**$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -methyl- $\gamma$ -phenyl-buttersäure,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -benzyl-isobuttersäure**  $C_{11}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Das Nitril (S. 516) entsteht aus Benzyl-aceton (Bd. VII, S. 314) und Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung beim Erhitzen

unter Druck auf etwa  $80^\circ$ ; es wird durch Kochen mit Salzsäure verseift (JAWELow, B. 39, 1199). — Nadeln (aus Wasser).

Nitril  $C_{11}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$ . Täfelchen (aus Wasser oder Alkohol). F:  $122-122,5^\circ$  (Zers.) (J., B. 39, 1199).

3. *Aminoderivate der 4-Isopropyl-phenylelessigsäure*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 561).

$\alpha$ -Amino-4-isopropyl-phenylelessigsäure  $C_{11}H_{15}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Behandeln von Hydrocuminamid (Bd. VII, S. 320) mit Blausäure und Kochen des Reaktionsproduktes mit Salzsäure (PLÖCHL, B. 14, 1316). — F:  $197^\circ$  (Zers.). Wenig löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Äther und Alkohol. Verbindet sich mit 1 Mol.-Gew. Salzsäure; liefert ein kristallisiertes Kupfersalz.

$\alpha$ -Anilino-4-isopropyl-phenylelessigsäure  $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von [4-Isopropyl-phenyl]-chloroessigsäure (Bd. IX, S. 561) mit Anilin (FILETTI, AMORETTI, G. 21 I, 48). Durch Kochen des Amids (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, B. 31, 2706). — Nadelchen. F:  $158^\circ$  (Zers.) (v. M., P., G.),  $145-146^\circ$  (Zers.) (F., A.). Leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Eisessig und Chloroform, weniger in Benzol.

Amid  $C_{17}H_{20}ON_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf das Nitril (s. u.) (v. MÜLLER, PLÖCHL, GERNGROSS, B. 31, 2706). — Prismen. F:  $159^\circ$ . Leicht löslich in Alkoholen sowie in Essigester, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin. — Liefert eine bei  $132^\circ$  schmelzende Nitrosoverbindung.

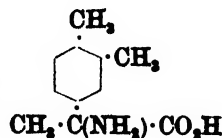
Nitril  $C_{17}H_{18}N_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus Cuminalanilin (Bd. XII, S. 200) und Blausäure in äther. Lösung (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, B. 31, 2706). Man mischt äquimolekulare Mengen Cuminaldehyd und Anilin mit Natriumdisulfitlösung, löst die entstandene abgepreßte Verbindung in Alkohol und erhitzt nach Zusatz von Kaliumcyanid ca. 40 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluß (KNOEVENAGEL, B. 37, 4085). — Prismen (aus Alkohol). F:  $86^\circ$  (v. M., P., G.; K.). Schwer löslich in Ligroin, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (v. M., P., G.).

$\alpha$ -{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-4-isopropyl-phenylelessigsäure-nitril  $C_{21}H_{18}N_2Cl = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Cl) \cdot CN$ . B. Aus N-Cuminal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und Blausäure (MORGAN, Soc. 77, 1217). — Blättchen (aus Methylalkohol). F:  $117^\circ$ .

$\alpha$ -{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-4-isopropyl-phenylelessigsäure-nitril  $C_{21}H_{18}N_2Br = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Br) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von Blausäure auf N-Cuminal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) (M., Soc. 77, 1216). — Blättchen (aus Benzol + Petroläther). F:  $120^\circ$ .

4. *Aminoderivate der  $\alpha$ -[3.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

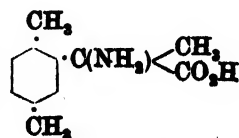
$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -[3.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure  $C_{11}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Nitril (s. u.) erhält man durch Erhitzen von 3.4-Dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 323) mit Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung unter Druck auf etwa  $80^\circ$ ; man verseift es mit Salzsäure (JAWELow, B. 39, 1199). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sublimiert ohne zu schmelzen.



Nitril  $C_{11}H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $C_{11}H_{12}N_2 + HCl$ . Gelbliche Nadeln. F:  $103-104^\circ$  (J., B. 39, 1198).

5. *Aminoderivate der  $\alpha$ -[2.5-Dimethyl-phenyl]-propionsäure*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 562).

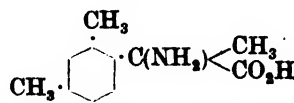
$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -[2.5-dimethyl-phenyl]-propionsäure  $C_{11}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Nitril (s. u.) entsteht durch Erhitzen von 2.5-Dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 324) mit Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung unter Druck auf etwa  $80^\circ$ ; es wird mit Salzsäure verseift (JAWELow, B. 39, 1199). — Täfelchen (aus heißem Wasser). Sublimiert ohne zu schmelzen.



Nitril  $C_{11}H_{12}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $C_{11}H_{12}N_2 + HCl$ . F:  $101-102^\circ$  (J., B. 39, 1198).

6. *Aminoderivate der  $\alpha$ -[2.4-Dimethyl-phenyl]-propionsäure*  $C_{11}H_{14}O_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -Amino- $\alpha$ -[2.4-dimethyl-phenyl]-propionsäure  $C_{11}H_{14}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Nitril (s. u.) entsteht durch Erhitzen von 2.4-Dimethyl-acetophenon (Bd. VII, S. 324) mit Ammoniumcyanid in starker alkoholischer Lösung unter Druck auf etwa 80°; es wird durch Salzsäure verseift (JAWELow, B. 39, 1199). — Täfelchen (aus heißem Wasser). Sublimiert, ohne zu schmelzen.



Nitril  $C_{11}H_{14}N_2 = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3)(NH_2) \cdot CN$ . B. s. im vorangehenden Artikel. —  $C_{11}H_{14}N_2 + HCl$ . F: 97—98° (J., B. 39, 1198).

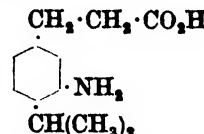
## 6. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{12}H_{16}O_2$ .

1. *Aminoderivat der  $\alpha$ -Benzyl-n-valeriansäure*  $C_{12}H_{16}O_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\delta$ -Amino- $\alpha$ -benzyl-n-valeriansäure  $C_{12}H_{17}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch 4—5stdg. Erhitzen von 6 g [ $\omega$ -Phthalimido-propyl]-benzyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) mit 30 g Salzsäure (D: 1,13) im Druckrohr auf 190—195° (ASCHAN, B. 23, 3695). — Krystallpulver (aus heißem Wasser). Schmilzt unter Schäumen bei 195—196°; sehr leicht löslich in siedendem, schwer in kaltem Wasser, sehr schwer in absol. Alkohol, unlöslich in Äther (A., B. 23, 3695). — Geht beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in das  $\beta$ -Benzyl- $\alpha$ -piperidon (Syst. No. 3183) über (A., B. 23, 3696; 24, 2447). Liefert beim Behandeln mit salpetriger Säure in der Wärme  $\delta$ -Oxy- $\alpha$ -benzyl-n-valeriansäure (Bd. X, S. 283) (A., B. 24, 2448). —  $C_{12}H_{17}O_2N + HCl + AuCl_3$ . Citronengelbe Prismen. F: 102° bis 103°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Wasser (A., B. 23, 3696). —  $2 C_{12}H_{17}O_2N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallpulver. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (A., B. 23, 3696).

2. *Aminoderivate der  $\beta$ -[4-Isopropyl-phenyl]-propionsäure*  $C_{15}H_{18}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 566).

$\beta$ -[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure  $C_{15}H_{19}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure (S. 531) in verd. Natronlauge mit Natriumamalgam (WIDMAN, B. 19, 418). — Tafeln (aus Äther). F: 103—105°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Äther.



$\beta$ -[3-Acetamino-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure  $C_{16}H_{19}O_2N = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Beim Verreiben von  $\beta$ -[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-propionsäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (W., B. 19, 418). — Prismen (aus Alkohol). F: 168°. Leicht löslich in Alkohol.

## d) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_9H_8O_2$ .

1. *Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-acrylsäure (Zimtsäure)*  $C_9H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 572).

#### 2-Amino-zimtsäure und ihre Derivate.

$\beta$ -[2-Amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-zimtsäure  $C_9H_8O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Amino-zimtsäure-äthylester (S. 518) alkoh. Kali (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, B. 15, 1422). Beim Erwärmen von 2-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 604) in Barytwasser mit Ferrosulfat (TIEMANN, OFFERMANN, B. 13, 2061; E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 266). Beim Behandeln von 2-Cyan-zimtsäure (Bd. IX, S. 898) mit Hypochloriten (BAYER & Co., D. R. P. 116123; C. 1901 I, 69). — *Darst.* Man gießt eine heiße ammoniakalische Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-zimtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte, siedend heiße Lösung von 9 Tln. krystallisiertem Ferrosulfat, läßt 10 Minuten auf dem Wasserbade stehen und filtriert; das Filtrat wird konzentriert und mit Salzsäure gefällt (GABRIEL, B. 15, 2294; vgl. FRIEDLÄNDER, LAZARUS, A. 229, 241). — Gelbe Nadeln. Schmilzt bei 158° bis 159° unter Gasentwicklung (T., O.). Schwer löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem, sowie in Alkohol und Äther (T., O.). Die Lösungen fluorescieren nur schwach, der Fluorescenzenwechsel in verschiedenen Lösungsmitteln geht von Blaugrün bis Blauviolett

(KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* 37, 2614). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure Carbostyryl (Syst. No. 3114) (T., O.). Liefert mit Kaliumnitrat und konz. Schwefelsäure 4-Nitro-2-amino-zimtsäure (S. 520) und  $\alpha$ (?)-Nitro-2-amino-zimtsäure (S. 520) (F., L.; vgl. auch DECKER, *J. pr.* [2] 64, 101). —  $Ba(C_9H_5O_2N)_2$ . Prismen. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (T., O.). —  $C_9H_5O_2N + HCl$ . — Prismen. Leicht löslich in Wasser (T., O.). — Rhodanwasserstoffsäures Salz  $C_9H_5O_2N + CHNS$ . Prismen. Schmilzt unter Zersetzung bei 152°; leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3342). Geht bei 120° in 2-Thioureido-zimtsäure (S. 519) über (R.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid der 2-Amino-zimtsäure beim Kochen mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* 28, 1921). — *Darst.* Man reduziert 2-Nitro-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 605) in heißer alkoholischer Lösung durch Zinn und Salzsäure, entfernt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt mit Natriumacetat den gebildeten Aminozimtsäureester (FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1422). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 77–78°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit gelber Farbe (F., W.). Die Lösung in Alkohol fluoresciert grün, die in Benzol blaviolett (KAUFFMANN, BEISSWENGER, *B.* 37, 2614). Über die Fluorescenz in anderen Lösungsmitteln vgl. K., *B.* 41, 4401. — Geht beim Erhitzen zum Sieden in Carbostyryl (Syst. No. 3114) über (K., *B.* 37, 2945). Beim Behandeln mit einer Lösung von Natriumnitrat in konz. Schwefelsäure entstehen 4-Nitro-2-amino-zimtsäure-äthylester (S. 520) und 3(?) -Nitro-carbostyryl (Syst. No. 3114) (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, *A.* 229, 243; vgl. auch DECKER, *J. pr.* [2] 64, 100). 2-Amino-zimtsäure-äthylester läßt sich durch Diazotierung und Umsetzung der Diazoverbindung mit Kupfercyanür in 2-Cyan-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 898) überführen (KOMPPA, *Öf. Fi.* 36, 121). Wird von alkoh. Kali leicht zu 2-Amino-zimtsäure verseift (F., W.). Beim Erhitzen von 2-Amino-zimtsäure-äthylester mit Salzsäure auf 120° im geschlossenen Rohr entsteht glatt Carbostyryl (F., W.); dieses wird ferner beim Kochen der benzolischen Lösung des Esters mit Thionylchlorid erhalten (HERRE, *B.* 28, 594). Liefert mit Essigsäureanhydrid ein in Nadeln krystallisierendes Derivat, das bei 137° schmilzt und unzersetzt destilliert (F., W.).

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{15}H_{21}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . Vgl. darüber Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* 1907 II, 1131.

**Nitril**  $C_9H_7N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$ . *B.* Aus 8,5 g 2-Nitro-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 605), gelöst in 120 ccm Alkohol, 11 g Zinn und 50 ccm konz. Salzsäure (PSCHORR, *B.* 31, 1296). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 134–135° (korr.). Sublimierbar. Schwer löslich in Ligroin, leicht in Äther, Chloroform, Benzol und heißem Alkohol. — Beim Kochen mit alkoh. Natriumäthylatlösung entsteht 2-Amino-chinolin (Syst. No. 3396). — Pikrat. *F.*: 192–193° (korr.).

**2-Äthylamino-zimtsäure**  $C_{11}H_{13}O_2N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht 3 Stdn. ein Gemisch von 60 g 2-Amino-zimtsäure, 60 g Äthyljodid, 96 ccm 20%iger Kalilauge und 240 g Alkohol; das erhaltene Rohprodukt wird so lange mit mäßig verdünnter Natronlauge gekocht, bis auf Zusatz von Wasser keine Trübung mehr erfolgt; dann säuert man mit Salzsäure schwach an und fällt durch konz. Natriumacetatlösung; der nach einigen Stunden abfiltrierte Niederschlag wird wiederholt mit heißem Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei die unveränderte Aminozimtsäure zurückbleibt; aus der Schwefelkohlenstofflösung krystallisiert beim Verdunsten zunächst 2-Äthylamino-zimtsäure; das gelöst bleibende Gemisch von 2-Äthylamino- und 2-Diäthylamino-zimtsäure (s. u.) löst man in kalter, verdünnter Schwefelsäure und fällt mit verdünnter Natriumnitritlösung 2-Äthylnitrosamino-zimtsäure (S. 519); das Filtrat hiervon gibt beim Neutralisieren mit Soda einen Niederschlag von 2-Diäthylamino-zimtsäure (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 267). — Nadelchen. *F.*: 125° (E. F., K.; FRIEDLÄNDER, WEINBERG, *B.* 15, 1423). Sehr schwer löslich in Wasser; löst sich leicht in Alkohol, Äther und Schwefelkohlenstoff mit grüner Fluorescenz (E. F., K.).

**2-Diäthylamino-zimtsäure**  $C_{15}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* s. im vorhergehenden Artikel. — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 124°; sehr leicht löslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff mit blaugrüner Fluorescenz; sehr leicht löslich in Alkalien und Säuren (E. FISCHER, KUZEL, *A.* 221, 269).

**2-[Trichlorochinonyl-amino]-zimtsäure**  $C_{15}H_5O_4NCl_3 = (O)_2C_6Cl_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben *N,N'*-[3,6-Dichlor-chinonylen-(2,5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] (S. 519) bei 24-stdg. Kochen von 6,345 g Trichlorochinon (Bd. VII, S. 634), gelöst in einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol von 70 Vol.-% und Essigester, mit 3,26 g 2-Amino-zimtsäure, gelöst in dem gleichen Gemisch; die *N,N'*-[3,6-Dichlor-chinonylen-(2,5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] scheidet sich zunächst aus, aus ihrer Mutterlauge gewinnt man 2-[Tri-

chlorchinonyl-amino]-zimtsäure (ASTRE, STÉVIGNON, *Bl.* [3] 15, 1030). — Schwarze amorphe Masse. Unlöslich in kaltem Wasser und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Essigester.

**2-Acetamino-zimtsäure-nitril**  $C_{11}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CN$ . *B.* Durch Erwärmen von 2-Amino-zimtsäure-nitril (S. 518) mit Essigsäureanhydrid (PSCHORR, *B.* 31, 1296). — Nadeln. F: 172—174° (korr.). Sublimierbar. Fast unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Wasser, Alkohol, Chloroform und Äther.

**2-Benzamino-zimtsäure**  $C_{16}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen einer alkoh. Suspension von 1 Mol.-Gew. 2-Benzamino-zimtaldehyd (S. 70) mit einer wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. Silbernitrat und 3 Mol.-Gew. 10%iger Natronlauge auf dem Wasserbade (REISSERT, *B.* 38, 3423). Durch Schütteln einer Lösung von 2-Amino-zimtsäure in 20%iger Natronlauge mit Benzoylchlorid (R.). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt nach vorherigem Sintern bei 262° unter Zersetzung. Ziemlich leicht löslich in siedendem Eisessig, schwerer in siedendem Alkohol, sehr schwer in den übrigen Mitteln. Gibt beim Erhitzen mit 36%iger Salzsäure Benzoesäure und Carboäthyl (Syst. No. 3114).

**2-Ureido-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem salzsauren Salz der 2-Amino-zimtsäure und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 32) in Wasser (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3341). — Nadelchen (aus Wasser).

**2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure**  $C_{15}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht neben N,N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) beim Schütteln von 2-Amino-zimtsäure, gelöst in 1 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge, mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (Bd. XII, S. 437) (PAAL, GANSER, *B.* 28, 3228). — Nadeln (aus Alkohol). F: 236°. 1 Tl. löst sich in 230 Tln. absol. Alkohol. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Äther, Benzol und Essigester. — Bei der Reduktion mit Natriumamalgam entsteht 2-[ω-Phenyl-ureido]-hydrozimtsäure (S. 490). —  $AgC_{16}H_{13}O_3N_2$ . Amorpher Niederschlag.

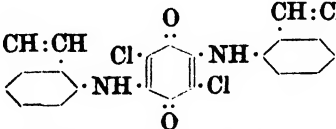
**2-Thioureido-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei 18-stdg. Erhitzen des rhodanwasserstoffsäuren Salzes der 2-Amino-zimtsäure (S. 517) auf 110—120° (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3342). — F: 236—239°. Leicht löslich in heißem Eisessig.

**2-[ω-Allyl-thioureido]-zimtsäure**  $C_{13}H_{14}O_2N_2S = CH_2 : CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Amino-zimtsäure und überschüssigem Allylsenöl (Bd. IV, S. 214) beim Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100° (Ro., *B.* 23, 3343). — Nadeln (aus verd. Essigsäure). F: 204—208° (Zers.). Schwer löslich in Alkohol, leicht in Eisessig.

**2-[ω-Phenyl-thioureido]-zimtsäure**  $C_{15}H_{14}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Amino-zimtsäure und überschüssigem Phenylsenöl (Bd. XII, S. 453) bei 100° (Ro., *B.* 23, 3343). — Krystallmasse. Schmilzt bei 237° unter Zersetzung.

**2-[Dithiocarboxy-amino]-zimtsäure**  $C_{10}H_9O_2NS_2 = HS_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Amino-zimtsäure mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff im geschlossenen Rohr auf 100° (Ro., *B.* 23, 3344). — Prismen (aus Wasser). F: 185—187°.

**2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure-äthylester**  $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 2-[ω-Phenyl-ureido]-zimtsäure in absol. Alkohol (PAAL, GANSER, *B.* 28, 3229). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 112°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln.

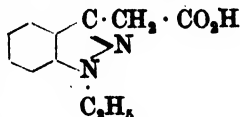
**N,N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure]**  $C_{24}H_{16}O_4N_4Cl_2$ , s. HO<sub>2</sub>C·CH:CH ·CH:CH·CO<sub>2</sub>H nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 6,345 g Trichlorchinon (Bd. VII, S. 634) und 3,26 g 2-Amino-zimtsäure in einem Gemisch von 70-volumprozentigem Alkohol und Essigester, neben 2-[Trichlorchinonyl-amino]-zimtsäure (S. 518), oder in Eisessiglösung, neben der Verbindung HO<sub>2</sub>C·CH:CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·N:C<sub>6</sub>(O)Cl<sub>2</sub>(NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH:CH·CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub> (s. u.); aus den Reaktionslösungen scheidet sich zunächst die N,N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] aus (ASTRE, STÉVIGNON, *Bl.* [3] 15, 1030, 1033). — Amorphes, unlösliches Pulver. Zersetzt sich vor dem Schmelzen.

**Verbindung**  $C_{22}H_{22}O_4N_4Cl_2 = HO_2C \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot N : C_6(O)Cl_2(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H)_2$ . *B.* Bei 3-tägigem Erhitzen von 6,345 g Trichlorchinon mit 3,26 g 2-Amino-zimtsäure und Eisessig auf 100°, wobei zunächst die N,N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[2-amino-zimtsäure] (s. o.) ausfällt (A., ST., *Bl.* [3] 15, 1033). — Braunrotes amorphes Pulver. Unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol, löslich in Alkohol, Äther und Essigsäure.

**2-Äthylnitrosamino-zimtsäure**  $C_{11}H_{12}O_3N_2 = ON \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Eine Lösung von 20 g 2-Äthylamino-zimtsäure (S. 518) in 250 ccm Wasser und 17,5 g konz.



Schwefelsäure versetzt man bei 0° tropfenweise mit der berechneten Menge einer 4%igen Natriumnitritlösung (E. FISCHER, KUZEL, A. 221, 270). — Schwachgelbe Blättchen (aus Alkohol von 25% oder aus Chloroform + Ligroin). Schmilzt unter Zersetzung bei 150°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform; sehr leicht löslich in ätzenden und kohlensaurer Alkalien; löst sich nicht in Säuren; beim Kochen damit erfolgt Zersetzung (E. F., K., A. 221, 270). — Wird von Zink oder Zinn und Salzsäure in 2-Äthylamino-zimtsäure zurückverwandelt (E. F., K., B. 16, 654). Mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht die (nicht isolierte) 2-[ $\alpha$ -Äthylhydrazino]-zimtsäure, die sich schon an der Luft zu [1-Äthylindazolyl-(3)]-essigsäure (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3646) oxydiert (E. F., TAFEL, A. 227, 332; vgl. E. F., K., B. 16, 654; A. 221, 285).



**3-Nitro-2-amino-zimtsäure-amid**  $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei 3—4 stdg. Erhitzen des Methyläther-3-nitro-cumarsäure-methylesters (Bd. X, S. 294) oder des stereoisomeren Methyläther-3-nitro-cumarinsäure-methylesters (Bd. X, S. 294) mit bei 0° gesättigtem alkoholischem Ammoniak auf 150—160° (v. MILLER, KINKELIN, B. 22, 1711). — Blättchen. — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 130—140° 8-Nitro-carbostyryl (Syst. No. 3114).

**4-Nitro-2-amino-zimtsäure**  $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. DECKER, J. pr. [2] 64, 101. — B. Entsteht neben der isomeren  $\alpha$ (?)-Nitro-2-amino-zimtsäure (s. u.) beim Eintragen der Lösung von 3 Tln. Kaliumnitrat in 10 Tln. konz. Schwefelsäure in eine Lösung von 1 Tl. 2-Amino-zimtsäure in 5 Tln. konz. Schwefelsäure bei höchstens 0°; auf Zusatz von Eis wird aus der Lösung die  $\alpha$ (?)-Nitro-2-amino-zimtsäure gefällt; die 4-Nitro-2-amino-zimtsäure fällt man durch annäherndes Neutralisieren des sauren Filtrates mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, A. 229, 242). — Hellbraunrote Nadelchen. F: 240°. Unlöslich in Benzol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Aceton. Ziemlich leicht löslich in warmen verdünnten Mineralsäuren und daraus durch Natriumacetat fällbar. — Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° in 7-Nitro-carbostyryl (Syst. No. 3114) um.

**Äthylester**  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht neben 3(?) -Nitro-carbostyryl (Syst. No. 3114) beim Eintragen einer schwefelsauren Lösung von 2-Amino-zimtsäure-äthylester (S. 518) in eine Lösung von 3 Tln. Natriumnitrat in 10 Tln. konz. Schwefelsäure bei höchstens + 10°; man trennt durch Behandeln mit Alkohol, in welchem das 3(?) -Nitro-carbostyryl fast unlöslich ist (F., L., A. 229, 243). — Dunkelbraunrote Nadeln. F: 158—160°. — Liefert mit verdünntem alkoholischem Natron 4-Nitro-2-amino-zimtsäure.

**$\alpha$ (?) -Nitro-2-amino-zimtsäure**  $C_9H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(NO_2) \cdot CO_2H$ (?). Zur Konstitution vgl. DECKER, J. pr. [2] 64, 101. — B. s. im Artikel 4-Nitro-2-amino-zimtsäure. — Bräunlichgelb. F: 254°. Fast unlöslich in Wasser und in verd. Mineralsäuren (F., L., A. 229, 243). — Wandelt sich beim Erhitzen mit Salzsäure auf 150°, in 3(?) -Nitro-carbostyryl (Syst. No. 3114) um (F., L.).

### 3-Amino-zimtsäure und ihre Derivate.

**$\beta$ -[3-Amino-phenyl]-acrylsäure, 3-Amino-zimtsäure**  $C_9H_8O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 605) mit Zinnchlorür in Salzsäure oder mit Eisenvitriol in heißer wäßriger Barytlösung (TIEMANN, OFFERMANN, B. 13, 2064). Entsteht als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure in alkal. Lösung neben 3-Azoxo-zimtsäure (Syst. No. 2214) und sehr geringen Mengen von 3-Amino-hydrozimtsäure (S. 491) (MARIE, C. r. 140, 1249). — Darst. Man gießt die heiße ammoniakalische Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-zimtsäure in eine mit Ammoniak übersättigte, heiße Lösung von 9 Tln. Eisenvitriol, übersättigt, ohne zu filtrieren, mit Salzsäure und erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist; beim Erkalten krystallisiert salzsaure 3-Amino-zimtsäure aus, die man mit verd. Salzsäure wäscht, in heißem Wasser löst und durch Natriumacetat zerlegt (GABRIEL, B. 16, 2038 Anm.). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 180—181° (T., O.), 182° (MARIE). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in Alkohol und Äther; leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (T., O.). —  $Ba(C_6H_4O_2N)_2 + 2 H_2O$ . Blättchen (aus wäßr. Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich (T., O.). —  $C_6H_4O_2N + HCl$  (bei 100°). Blättchen (T., O.). —  $C_6H_4O_2N + HNO_3$ . Nadeln (T., O.). — Rhodanwasserstoffsäures Salz  $C_6H_4O_2N + CHNS$ . F: 148—149°; sehr leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem Eisessig und Wasser (ROTHSCHILD, B. 23, 3344).

**Methylester**  $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die Lösung von 3-Amino-zimtsäure in Methylalkohol oder durch Reduktion des 3-Nitro-zimtsäure-methylesters (Bd. IX, S. 606) in alkoh. Lösung mit Zinn und Salzsäure (Höchst. Farbw., D. R. P. 101685; C. 1899 I, 1174). — F: 84°.

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen des Hydrochlorids der 3-Amino-zimtsäure mit Alkohol (SALKOWSKI, B. 28, 1921). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung von 3-Amino-zimtsäure (H. F., D. R. P. 101685; C. 1899 I, 1174). Bei der Reduktion von 3-Nitro-zimtsäure-äthylester mit Zinn und alkoh. Salzsäure (H. F.). — Prismen. F: 63–64°; löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, unlöslich in Wasser und Ligroin (H. F.). —  $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$  (S.).

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{15}H_{23}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . B. Aus 3-Nitro-zimtsäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 606) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (Höchst. Farbw., D. R. P. 187593; C. 1907 II, 1131). Aus  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) und 3-Amino-zimtsäure in Schwefelsäure (von 66° B $\phi$ ) bei 100–110° (H. F.). — Öl. Die äther. Lösung fluoresciert blau. — Hydrochlorid. Blättchen (aus Alkohol-Äther). F: 143°. In Wasser sehr leicht löslich.

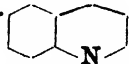
**3-Chloracetamino-zimtsäure-methylester**  $C_{12}H_{12}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-zimtsäure-methylester (s. o.) in Benzol beim Erwärmen mit Chloräthylchlorid (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 158; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 122°; löslich in Benzol und Alkohol (E., O.).

**3-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Schütteln der Lösung von 3-Amino-zimtsäure in 1 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (PAAL, GANSER, B. 28, 3230). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 249°. 1 Tl. löst sich in 247 Tln. absol. Alkohol. Schwerer löslich als die 2-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure. —  $AgC_{16}H_{13}O_3N_2$ . Amorpher Niederschlag.

**Äthylester**  $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure und absol. Alkohol mittels Chlorwasserstoffs (P., G., B. 28, 3230). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 198°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, leicht in Essigester und Chloroform.

**3-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-zimtsäure-methylester**  $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das salzsaure Salz entsteht bei der Einw. von Diäthylamin auf 3-Chloracetamino-zimtsäure-methylester (s. o.) (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 167; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{16}H_{22}O_3N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). F: 165°.

#### 4-Amino-zimtsäure und ihre Derivate.

**$\beta$ -[4-Amino-phenyl]-acrylsäure, 4-Amino-zimtsäure**  $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 606) mit Barytwasser und Ferrosulfat (TIEMANN, OPPERMANN, B. 18, 2061) oder mit wäßr. Ammoniak und Ferrosulfat (GABRIEL, B. 15, 2299). Man verseift 4-Nitro-zimtsäure-äthylester mit alkoh. Natron und behandelt die erhaltene Lösung mit Barytwasser und Ferrosulfat (BERNTSEN, F. BENDER, B. 15, 1982 Anm. 2). Bei der Reduktion des 4-Nitro-zimtsäure-äthylesters mit Zinn und Salzsäure (G. BENDER, B. 14, 2360; BER., F. BEN.; v. MILLER, KINKELIN, B. 18, 3234). — Hellgelbe Nadeln. Schmilzt unter Gasentwicklung bei 175–176° (TIEMANN, OPPERMANN, B. 18, 2066). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, leicht in Alkohol und Äther (T., O.). — Sehr zersetzlich (T., O.). Gibt bei längerem Erhitzen im Paraffinbade polymeres 4-Amino-styrol (Bd. XII, S. 1188) (BERNTSEN, F. BENDER, B. 15, 1982). Gibt beim Behandeln mit Natriummalgam in wäßr. Lösung oder beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 4-Amino-hydrozimtsäure (S. 491) (MIERSCH, B. 25, 2111). Die gleiche Verbindung entsteht bei der elektrolytischen Reduktion der 4-Amino-zimtsäure in alkal. Lösung unter Benutzung einer Quecksilber-Kathode (MARIE, C. r. 140, 1249). 4-Amino-zimtsäure liefert mit Salpeterschwefelsäure in der Kälte 2. $\omega$ - oder 3. $\omega$ -Dinitro-4-amino-styrol (Bd. XII, S. 1188) (FRIEDLÄNDER, LAZARUS, A. 229, 247). Gibt in 20%iger Salzsäure mit Natriumnitrit das Diazoniumchlorid  $ClN_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2201) (G.). Das salzsaure Salz gibt beim Erhitzen mit Paraldehyd (Syst. No. 2952) und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade die Chinaldylacrylsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 3262) (v. M., K.). — Bariumsalz. Amorph;  $HO_2C \cdot HC:HC \cdot$    $CH_3$  in Wasser leicht löslich (T., O.). —  $C_9H_9O_2N + HCl$  (bei 100°). Nadeln. Äußerst leicht löslich in Wasser (T., O.). — Rhodanwasserstoffsäures Salz  $C_9H_9O_2N + CHNS$ . Nadeln. Schmilzt nicht bei 272°; ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol (ROTHSCHILD, B. 23, 3345). Geht beim Abdampfen der wäßr. Lösung in 4-Thioureido-zimtsäure (S. 523) über (R.).

**Methylester**  $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch zweistündiges Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 4-Amino-zimtsäure in der zehnfachen Menge Methylalkohol (EINHORN, OFFENHEIMER, *A.* 311, 159). — Goldbraune Nadeln (aus Benzol). *F.*: 128—129°. —  $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$ . Hellbraune Nadeln. Zersetzt sich bei etwa 215°.

**Äthylester**  $C_{11}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-Amino-zimtsäurehydrochlorid beim Kochen mit Alkohol (SALKOWSKI, *B.* 28, 1921). Aus 4-Amino-zimtsäure in siedendem Alkohol mittels Chlorwasserstoff (HERRE, *B.* 28, 593). — Gelbe Nadeln und Prismen (aus Alkohol). *F.*: 68—69° (HERRE). Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol. —  $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$ . Nadeln (HERRE).

**[ $\beta$ -Diäthylamino-äthyl]-ester**  $C_{15}H_{21}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Nitro-zimtsäure-[ $\beta$ -diäthylamino-äthyl]-ester (Bd. IX, S. 607) mit Zinn und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 187593; *C.* 1907 II, 1131). Aus 4-Amino-zimtsäuremethylester (s. o.) und  $\beta$ -Diäthylamino-äthylalkohol (Bd. IV, S. 282) bei 170—180° (H. F.). Man stellt aus 4-Nitro-zimtsäurechlorid und  $\beta$ -Chlor-äthylalkohol den 4-Nitro-zimtsäure-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-ester dar, reduziert diesen in Eisessig mit salzsaurer Zinnchlorürlösung und erhitzt den dabei erhaltenen 4-Amino-zimtsäure-[ $\beta$ -chlor-äthyl]-ester mit Diäthylamin unter Druck auf 100° (H. F.). — Blaßgelbe Spieße (aus Benzol). *F.*: 89°.

**4-Dimethylamino-zimtsäure**  $C_{11}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* In geringer Menge aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31), Essigsäureanhydrid und Kaliumacetat (WEIL, *M.* 29, 899). Durch Kochen des 4-Dimethylamino-zimtsäure-methylesters oder -äthylesters (s. u.) mit konz. alkoh. Kalilauge (W.). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 216° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Benzol, unlöslich in Eisessig, Chloroform und Äther. — Kaliumsalz. Bronzefarbene Blättchen (aus Alkohol).

**Methylester**  $C_{12}H_{15}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Essigsäuremethylester und Natrium (WEIL, *M.* 29, 902). — Lichtgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 134—136°. Langsam mit Wasserdämpfen flüchtig. Leicht löslich in Methylalkohol, Äther, Aceton, Eisessig, löslich in Alkohol und heißem Ligroin, sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Färbt sich beim Stehen an der Luft und beim Trocknen bei 100° dunkler (W.). Gibt mit Brom in Chloroform  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-dimethylamino-hydrozimtsäure-methylester (S. 492) (W.; vgl. PREIFFER, HAEFELIN, *B.* 55 [1922], 1772, 1782).

**Äthylester**  $C_{13}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd mit Essigsäureäthylester und Natrium (WEIL, *M.* 29, 900). — Goldgelbe Blätter (aus Alkohol + Wasser). *F.*: 74—75°. *Kp.*: 205—208°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Äther und heißem Ligroin, unlöslich in kaltem Wasser. — Pikrat  $C_{13}H_{17}O_2N + C_6H_5O_7N_3$ . Rötliche Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 130° bis 132°.

**4-[4-Phenyl-benzalamino]-zimtsäure-äthylester**  $C_{24}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Über das Auftreten verschiedener krystallinisch-flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* 41, 2045.

**4-Anisalamino-zimtsäure-äthylester**  $C_{19}H_{19}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 4-Amino-zimtsäure-äthylester (s. o.) (VORLÄNDER, *Ph. Ch.* 57, 361). — Über das Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *Ph. Ch.* 57, 361; *B.* 41, 2045. Dielektr.-Konstante im festen und in den verschiedenen flüssigen Zuständen: VORLÄNDER, SPECHT, *B.* 40, 4530.

**4-[4-Methoxy-3-methyl-benzalamino]-zimtsäure-äthylester**  $C_{20}H_{21}O_3N = (CH_3 \cdot O)(CH_3)C_6H_3 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Über das Auftreten verschiedener flüssiger und fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *B.* 40, 1426.

**4-Acetamino-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Amino-zimtsäure mit Essigsäureanhydrid (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2041). — Nadeln oder Blättchen. *F.*: 259—260°. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwerer in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Liefert mit roter rauchender Salpetersäure bei —12° bis —14° 3-Nitro-4-acetamino-zimtsäure (S. 523), bei mittlerer Temperatur *eso*-Dinitro-4-acetamino-styrol (Bd. XII, S. 1188).

**4-Chloracetamino-zimtsäure-methylester**  $C_{12}H_{13}O_2NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch mehrstündiges Kochen des 4-Amino-zimtsäure-methylesters (s. o.) in Benzol-Lösung mit einem geringen Überschuß von Chloroätylchlorid (EINHORN, OFFENHEIMER, *A.* 311, 156, 159; vgl. E., D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Nadeln oder Blättchen (aus absol. Alkohol). *F.*: 155—156°. Unlöslich in Äther.

**4-Acetamino-zimtsäure-äthylester**  $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Über das Auftreten zweier verschiedener krystallinisch-fester Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. VORLÄNDER, *B.* 40, 1419.

**4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure**  $C_{16}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln von 4-Amino-zimtsäure in 1 Mol.-Gew. 10%iger Kalilauge mit 1 Mol.-Gew. Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (PAAL, GANSER, *B.* 28, 3231). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 252°. 1 Tl. löst sich in 390 Tln. absol. Alkohol. —  $AgC_{16}H_{14}O_3N_2$ . Amorphes Pulver.

**4-Thioureido-zimtsäure**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Man dampft eine wäbr. Lösung des rhodanwasserstoffsäuren Salzes der 4-Amino-zimtsäure (S. 521) zur Trockne und erhitzt den Rückstand einige Minuten auf 100° (ROTHSCHILD, *B.* 23, 3346). — Schmilzt nicht bei 273°. Unlöslich in heißem Wasser und Alkohol.

**4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure-äthylester**  $C_{18}H_{18}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-[ $\omega$ -Phenyl-ureido]-zimtsäure und der 10- bis 15-fachen Menge absol. Alkohol beim Einleiten von Chlorwasserstoff (PAAL, GANSER, *B.* 28, 3231). — Nadeln (aus verdünntem Alkohol). *F*: 204°.

**4-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-zimtsäure-methylester**  $C_{16}H_{22}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei 3-stdg. Erwärmen von 4-Chloracetamino-zimtsäure-methylester in absol. Alkohol mit Diäthylamin auf dem Wasserbade (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* 311, 168; *E.*, D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Zähes Öl. —  $C_{16}H_{22}O_3N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus Alkohol + Äther). *F*: 188—189°.

**4-Thionylamino-zimtsäure-äthylester**  $C_{11}H_{11}O_3NS = OS \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei 20-stdg. Kochen von 20 g trockenem salzsaurem 4-Amino-zimtsäure-äthylester (S. 522) mit 200 g Benzol und 10,5 g Thionylchlorid (HERRE, *B.* 28, 594). — Gelbe Nadeln und Blättchen (aus Ligroin). *F*: 95°. *Kp*<sub>90–100</sub>: 235—240°. Zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser.

**$\beta$ (?) - Brom-4-dimethylamino-zimtsäure**  $C_{11}H_{15}O_2NBr = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CO_2H$ (?)<sup>1)</sup>. *B.* Beim Verseifen des  $\beta$ (?) - Brom-4-dimethylamino-zimtsäure-methylesters (s. u.) mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge (WEIL, *M.* 29, 905). — Gelbe Krystalle (aus Eisessig). *F*: 165°. Sehr wenig löslich in Wasser, schwer in heißem Ligroin und Äther, leicht in Methylalkohol, Alkohol, heißem Benzol und Aceton (W.). Gibt beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 4-Dimethylamino-acetophenon (S. 47) (W.).

**Methylester**  $C_{13}H_{17}O_2NBr = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CBr:CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ (?). *B.* Aus  $\alpha,\beta$ -Dibrom-4-dimethylamino-hydrozimtsäure-methylester (S. 492) beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Kalilauge (W., *M.* 29, 904). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). *F*: 96°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Methylalkohol, leicht in Äther.

**3-Nitro-4-amino-zimtsäure**  $C_9H_9O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-acetamino-zimtsäure (s. u.) mit Natronlauge (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2042). Man erhitzt 5 g 3-Nitro-4-acetamino-benzaldehyd (S. 39) mit 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 7,5 g Essigsäureanhydrid 7 Stdn. auf 160—170°; man löst das Reaktionsprodukt in Soda und versetzt die filtrierte Lösung mit Salzsäure (COHN, SPRINGER, *M.* 24, 94). — Rote Nadeln (aus Wasser). *F*: 224,5° (G., H.), 218° (C., Sp.). Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, weniger in Wasser, fast unlöslich in Benzol und Ligroin (G., H.). — Liefert mit Äthylnitrit unter Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure 3-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 605) (G., H.). Wird von alkal. Zinnoxidullösung in 3,4-Diamino-zimtsäure (S. 524) übergeführt (G., H.).

**3-Nitro-4-acetamino-zimtsäure**  $C_{11}H_{10}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von 4-Acetamino-zimtsäure in rauchende Salpetersäure bei —12° bis —14°; man fällt die Lösung mit Eis, löst den Niederschlag in Ammoniak, fällt die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure und krystallisiert den Niederschlag wiederholt aus Alkohol um (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2041). — Gelbe Krystalle. *F*: 261—266°.

<sup>1)</sup> Zufolge einer nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches erschienenen Arbeit von PFEIFFER, HAEFELIN, *B.* 55, 1772 und einer Privatmitteilung von PFEIFFER kommt für diese Verbindung auch die Formulierung  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CBr \cdot CO_2H$  in Frage.

Derivate der  $\beta$ -Amino-zimtsäure.

**$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure,  $\beta$ -Amino-zimtsäure**  $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO_2H$ . Derivate, die sich von der desmotropen Form  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Imid der Benzoylessigsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B.  $\beta$ -Amino-zimtsäure-amid  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CO \cdot NH_2$  als  $\beta$ -Imino-hydrozimtsäure-amid  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$  (Bd. X, S. 679),  $\beta$ -Methylamino-zimtsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  als  $\beta$ -Methylimino-hydrozimtsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_3) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Bd. X, S. 679),  $\beta$ -Anilino-zimtsäure-methylester  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$  als  $\beta$ -Phenylimino-hydrozimtsäure-methylester  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (Bd. XII, S. 522),  $\beta$ -Benzylamino-zimtsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : CH \cdot CN$  als  $\beta$ -Benzylimino-hydrozimtsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot C(:N \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CN$  (Bd. XII, S. 1066).

**$\beta$ -Diäthylamino-zimtsäure-äthylester**  $C_{15}H_{21}O_2N = C_6H_5 \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erhitzt äquivalente Mengen Diäthylamin und Phenylpropionsäure-äthylester (Bd. IX, S. 634) 6—8 Stdn. auf  $100^\circ$  (RUHEMANN, CUNNINGTON, *Soc.* 75, 956). — Gelbliches Öl.  $Kp_{14}$ :  $188^\circ$  (R., C.),  $Kp_{17}$ :  $192-194^\circ$  (MOUREU, LAZENNEC, *C. r.* 143, 596; *Bl.* [3] 35, 1191).  $D_{15}^{20}$ : 1,038 (R., C.). — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren äußerst leicht in Diäthylamin und Benzoylessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 674) (M., L.).

**$\beta$ -Diäthylamino-zimtsäure-nitril**  $C_{13}H_{15}N_2 = C_6H_5 \cdot C[N(C_2H_5)_2] : CH \cdot CN$ . B. Durch Erhitzen von Phenylpropionsäure-nitril (Bd. IX, S. 636) und Diäthylamin in alkoh. Lösung auf dem Wasserbad (M., L., *C. r.* 143, 555; *Bl.* [3] 35, 1184). — Krystalle (aus Äther). F:  $70^\circ$ . Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, sonst ziemlich leicht löslich. — Zerfällt unter dem Einfluß von Säuren sehr leicht in Diäthylamin und  $\omega$ -Cyan-acetophenon (Bd. X, S. 680).

Derivate der  $\alpha$ -Amino-zimtsäure.

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-acrylsäure,  $\alpha$ -Amino-zimtsäure**  $C_9H_9O_2N = C_6H_5 \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO_2H$ . Derivate, die sich von der desmotropen Form  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$  (Imid der Phenylbrenztraubensäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B.  $\alpha$ -Amino-zimtsäure-amid  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$  als  $\alpha$ -Imino-hydrozimtsäure-amid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO \cdot NH_2$  (Bd. X, S. 684),  $\alpha$ -Acetamino-zimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  als  $\alpha$ -Acetimino-hydrozimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 683),  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  als  $\alpha$ -Benzimino-hydrozimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 683),  $\alpha$ -Benzamino-zimtsäure-anilid  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  als  $\alpha$ -Benzimino-hydrozimtsäure-anilid  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Bd. XII, S. 522),  $\alpha$ -Phenacetamino-zimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  als  $\alpha$ -Phenacetimino-hydrozimtsäure  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 683).

## 3.4-Diamino-zimtsäure.

**$\beta$ -[3.4-Diamino-phenyl]-acrylsäure, 3.4-Diamino-zimtsäure**  $C_9H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintragen von 3-Nitro-4-amino-zimtsäure in eine heiße alkalische Zinnoxydullösung (GABRIEL, HERZBERG, *B.* 16, 2042). — Braungelbe Nadeln. Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei  $167-168^\circ$ . Löslich in heißem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Ligroin. — Das Hydrochlorid bildet schwer lösliche, gelbe Körner.

2. **Aminoderivate der  $\alpha$ -Phenyl-acrylsäure (Atropasäure)**  $C_9H_9O_2 = CH_2 : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 610).

**$\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure, Phenyl-aminomethylen-essigsäure,  $\beta$ -Amino-atropasäure**  $C_9H_9O_2N = H_2N \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Derivate, die sich von der desmotropen Form  $HN : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Imid der Phenyl-formyl-essigsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B.  $\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $CH_3 \cdot NH : CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  als  $\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril  $CH_3 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (Bd. X, S. 690),  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot NH : CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  als  $\beta$ -Phenylimino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (Bd. XII, S. 522),  $\beta$ -m-Toluidino- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH : CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  als  $\beta$ -m-Tolylimino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (Bd. XII, S. 868),  $\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril als  $\beta$ -p-Tolylimino- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril (Bd. XII, S. 971),  $\beta$ -[asymm.-m-Xylidino]- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH : CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  als  $\beta$ -[2.4-Dimethyl-phenylimino]- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril  $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (Bd. XII, S. 1123),  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthylamino]- $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril  $C_{10}H_7 \cdot NH : CH : C(C_6H_5) \cdot CN$  als  $\beta$ -[ $\beta$ -Naphthylimino]- $\alpha$ -phenyl-propionsäure-nitril  $C_{10}H_7 \cdot N : CH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$  (Bd. XII, S. 1303).

$\beta,\beta'$ -Imino-bis-[ $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril],  $\beta,\beta'$ -Imino-bis-atropasäurenitril, Imino-bis-[ $\alpha$ -methylen-benzylcyanid]  $C_{18}H_{15}N_3 = NH[CH:C(CN) \cdot C_6H_5]_2$ . B. Beim Leiten von getrocknetem Ammoniak über geschmolzenes  $\alpha$ -Oxymethylen-benzylcyanid (Bd. X, S. 689) bei 160° (WALTHER, SCHICKLER, *J. pr.* [2] 55, 335). — Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Äther und Eisessig. Löst sich in viel Alkali mit gelber Farbe; durch Säuren tritt wieder Entfärbung ein. — Durch Schmelzen mit Alkalien erfolgt Zerstörung. Durch kochende Salzsäure wird  $\alpha$ -Oxymethylen-benzylcyanid zurückgebildet.

$\beta,\beta'$ -Methylimino-bis-[ $\alpha$ -phenyl-acrylsäure-nitril],  $\beta,\beta'$ -Methylimino-bis-atropasäurenitril, Methylimino-bis-[ $\alpha$ -methylen-benzylcyanid]  $C_{18}H_{15}N_3 = CH_3 \cdot N[CH:C(CN) \cdot C_6H_5]_2$ . B. Beim Einleiten von Methylamindampf in geschmolzenes  $\alpha$ -Oxymethylen-benzylcyanid (Bd. X, S. 689) (W., SCH., *J. pr.* [2] 55, 338). — Gelbe Nadeln. F: 88–89°.

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_2$ .

1. *Aminoderivate der  $\gamma$ -Phenyl-vinylessigsäure*  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 612).

$\alpha$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure,  $\alpha$ -Amino-styrylessigsäure,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -benzal-propionsäure  $C_{10}H_{11}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei 10-stdg. Erhitzen von 5 g 3-Äthyl-5-styryl-hydantoin  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot N \cdot C_2H_5 \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3592)

mit einer konz. Lösung von 6 g Barythydrat im geschlossenen Rohr auf 100°; man zersetzt das so erhaltene Bariumsalz durch Kohlendioxyd (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 689). — Pulver (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 240–250°. Sublimierbar. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

$\alpha$ -Anilino- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure,  $\alpha$ -Anilino- $\beta$ -benzal-propionsäure  $C_{16}H_{15}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Bei mehrstündigem Erhitzen von  $\alpha$ -Anilino- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure-amid mit verd. Salzsäure (PEINE, *B.* 17, 2116). — Nadeln (aus Benzol). F: 154°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Chloroform, etwas schwerer in Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin; löslich in Alkalien und Säuren. —  $Cu(C_{16}H_{14}O_2N)_2$  (bei 100°). Nadeln.

Amid  $C_{16}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Auflösen des Nitrils (s. u.) in konz. Schwefelsäure und Fällen der Lösung mit Wasser (P., *B.* 17, 2116). — Blättchen (aus Wasser). F: 171°. Unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, leicht löslich in Alkohol und Chloroform.

Nitril  $C_{18}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Bei kurzem Erwärmen einer alkoh. Lösung von  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benzal-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 309) mit Anilin (PEINE, *B.* 17, 2115). Man versetzt 35 g 90/oige Blausäure allmählich mit 30 g Cinnamal-anilin (Bd. XII, S. 200) bei 0° (v. MILLER, PLÖCHL, JUNGSMANN, *B.* 25, 2052). — Nadeln (aus Alkohol). F: 130° (PEI.), 131° (v. M., PL., J.). Unlöslich in Wasser und Ligroin, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (PEI.).

$\alpha$ -{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure-nitril,  $\alpha$ -{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}- $\beta$ -benzal-propionsäure-nitril  $C_{20}H_{15}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Cl) \cdot CN$ . B. Aus N-Cinnamal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und Blausäure (MORGAN, *Soc.* 77, 1218). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 155–156°.

$\alpha$ -{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure-nitril,  $\alpha$ -{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}- $\beta$ -benzal-propionsäure-nitril  $C_{20}H_{15}N_2Br = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Br) \cdot CN$ . B. Aus N-Cinnamal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) und Blausäure (M., *Soc.* 77, 1217). — Blättchen (aus Benzol). F: 142–143°.

$\alpha$ -p-Anisidino- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure-nitril,  $\alpha$ -p-Anisidino- $\beta$ -benzal-propionsäure-nitril  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Beim Stehen von Cinnamal-p-anisidin mit annähernd wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, RÖHDE, *B.* 25, 2057). — Blättchen (aus Alkohol). F: 126–127°. Leicht löslich in Chloroform und Aceton, schwerer in Alkohol und Benzol.

$\alpha$ -Ureido- $\gamma$ -phenyl-vinylessigsäure,  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -benzal-propionsäure, C-Styryl-hydantoinssäure  $C_{11}H_{11}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Bei 4-stdg. Kochen von 1 Mol.-Gew. 5-Styryl-hydantoin  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CO \cdot NH \\ \diagdown NH \cdot CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 3592)

mit Barytwasser [ $\frac{3}{4}$  Mol.-Gew.  $Ba(OH)_2$ ]; man leitet dann Kohlendioxyd ein, filtriert und fällt aus dem etwas eingengt. Filtrat die C-Styryl-hydantoinssäure durch Essigsäure (PINNER, SPILKER, *B.* 22, 692). Wird leichter erhalten durch Kochen des Amids (S. 526) mit 1 Mol.-Gew.



Natron (P., Sp.). — Blättchen (aus Wasser). F: 185°. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser und in Alkohol. — Liefert beim Kochen mit Salzsäure 5-Styryl-hydantoin. —  $AgC_{11}H_{11}O_3N_2$ . Krystallinischer Niederschlag.

Amid  $C_{11}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man löst 1 Tl. des Nitrils (s. u.) bei 0° in 10 Tln. konz. Schwefelsäure und gießt nach 24 Stdn. auf 50 Tle. Eis (P., Sp., B. 22, 692). — Krystallpulver. Schmilzt unter Zersetzung bei 210—220°. Liefert mit verd. Säuren 5-Styryl-hydantoin.

Nitril  $C_{11}H_{11}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CN$ . B. Bei langsamem Erhitzen von 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -benzal-propionsäure-nitril (Bd. X, S. 309) mit 1 Mol.-Gew. Harnstoff auf 96°; sobald die Masse ganz erstarrt ist, wird sie aus Alkohol umkrystallisiert (PINNER, LIFSCHÜTZ, B. 20, 2353). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 160° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol; löst sich unter Zersetzung bei längerem Kochen mit Wasser. — Wird durch Kochen mit verd. Salzsäure in 5-Styryl-hydantoin umgewandelt.

$\alpha$ -p-Anisidino- $\gamma$ -[3-nitro-phenyl]-vinylessigsäure-nitril,  $\alpha$ -p-Anisidino- $\beta$ -[3-nitro-benzal]-propionsäure-nitril  $C_{17}H_{15}O_5N_3 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Beim Stehen von [3-Nitro-cinnamal]-p-anisidin mit konz. Blausäure (v. MILLER, FLÖCHL, ROHDE, B. 25, 2057). — Blättchen. F: 106°.

2. *Aminoderivat der  $\gamma$ -Phenyl-crotonsäure*  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 614).

$\beta$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-crotonsäure-nitril  $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2):CH \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl-buttersäure-nitril  $C_8H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ , Bd. X, S. 699.

3. *Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl-crotonsäure ( $\beta$ -Methyl-zimtsäure)*  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 614).

$\beta$ -[4-Amino-phenyl]-crotonsäure, 4-Amino- $\beta$ -methyl-zimtsäure  $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 4-Nitro- $\beta$ -methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 615) mit Schwefelammonium (SCHROETER, B. 40, 1595). — Krystalle (aus Benzol). F: 124—125° (Zers.).

4. *Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-methacrylsäure ( $\alpha$ -Methyl-zimtsäure)*  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 615).

$\beta$ -[3-Amino-phenyl]-methacrylsäure,  $\alpha$ -[3-Amino-benzal]-propionsäure, 3-Amino- $\alpha$ -methyl-zimtsäure  $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro- $\alpha$ -methyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 617) mit Ferrosulfat und Ammoniak (v. MILLER, ROHDE, B. 23, 1900). — Nadeln. F: 137°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther. — Das Benzoylderivat schmilzt bei 190—191°.

4-[4-Äthoxy-benzalamino]- $\alpha$ -methyl-zimtsäure-äthylester  $C_{21}H_{23}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot CH:C(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Kondensation des nicht näher beschriebenen 4-Amino- $\alpha$ -methyl-zimtsäure-äthylesters mit 4-Äthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) (VORLÄNDER, B. 41, 2037). — Über das Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., B. 41, 2046. Brechungsexponenten dieser Formen: DORN, LOHMANN, *Ann. d. Physik* [4] 29, 533.

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -methyl-zimtsäure-nitril  $C_{10}H_{10}N_2 = C_6H_5 \cdot C(NH_2):C(CH_3) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -methyl-hydrozimtsäure-nitril ( $\beta$ -Imino- $\alpha$ -methyl- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril)  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ , Bd. X, S. 701.

5. *Aminoderivate der  $\beta$ -m-Tolyl-acrylsäure*  $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 617).

$\beta$ -[3-Aminomethyl-phenyl]-acrylsäure, 3-Aminomethyl-zimtsäure  $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$ . B. Man kondensiert Zimtsäure mit N-Methylol-chloracetamid (vgl. den folgenden Artikel) und kocht das mit Benzol ausgekochte Reaktionsprodukt 2 Stdn. mit Salzsäure; man dampft stark ein, entfernt die abgespaltene Chloressigsäure mit Äther, kocht das verbleibende Gemenge der salzsauren Salze von 3- und 4-[Amino-methyl]-zimtsäure in wäßr. Lösung mit Tierkohle und engt die Flüssigkeit dann stark ein; es scheidet sich salzsaure 4-Aminomethyl-zimtsäure ab; man dunstet das Filtrat zur Trockne ein und extrahiert den Rückstand wiederholt mit siedendem Eisessig; die abgekühlte Lösung liefert beim Eindunsten über Ätzkali und Schwefelsäure salzsaure 3-Aminomethyl-zimtsäure. Zur Gewinnung der freien Säure dampft man die Lösung des salzsauren Salzes mit Ammoniak auf dem Wasserbade ein und entfernt den gebildeten Salmiak durch Ausziehen mit Wasser (EINHORN, GÖTTLER, B. 42, 4845). — Prismatische Nadelchen (aus Methylalkohol oder verd. Äthylalkohol). Färbt sich bei 200° dunkel und schmilzt bei 243—244° unter Zersetzung. —  $C_{10}H_{11}O_3N + HCl$ . Quadratische Blättchen (aus Eisessig), Rhomboide (aus konz. Salzsäure). Leicht löslich in Eisessig, konz. Salzsäure, Wasser und Alkohol.

**3-[Chloracetamino-methyl]-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Neben 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. u.) aus Zimtsäure in konz. Schwefelsäure und N-Methylol-chloracetamid (Bd. II, S. 200) bei höchstens 50°; man fällt mit Wasser und entzieht dem getrockneten Rohprodukt mit Benzol unveränderte Zimtsäure, löst dann in viel kochendem Aceton und läßt stehen; es scheidet sich zunächst 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure ab; durch Eindampfen zur Trockne und Behandeln des Rückstandes bei gelinder Wärme mit Aceton erhält man 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure in Lösung, während noch etwas 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure ungelöst bleibt (El., G., *B.* 42, 4842). — Kugelige Aggregate (aus verd. Alkohol). F: 152—155°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Eisessig, Benzol.

**4 oder 5-Nitro-3-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Nitrierung von 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung in Gegenwart von Harnstoff, neben der 2 oder 6-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. u.) (El., G., *B.* 42, 4840, 4849). — Nadelchen (aus Methylalkohol). F: 220°. — Gibt bei der Oxydation in wäbr. Soda-lösung mit 6%iger Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung in Gegenwart von Benzol 4 oder 5-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-benzaldehyd (S. 58).

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der 4 oder 5-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salz-säure (El., G., *B.* 42, 4849). — Prismen (aus Alkohol). F: 148—150°.

**2 oder 6-Nitro-3-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure**  $C_{11}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Nitrierung von 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit rauchender Salpetersäure unter Kühlung in Gegenwart von Harnstoff, neben der 4 oder 5-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (El., G., *B.* 42, 4849). — Blättrige Krystalle (aus Alkohol und Methylalkohol). F: 198°. — Gibt bei der Oxydation in Sodalösung mit Kaliumpermanganat unter Kühlung in Gegenwart von Benzol 2 oder 6-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-benzaldehyd (S. 58).

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Erwärmen der 2 oder 6-Nitro-3-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (El., G., *B.* 42, 4850). — Blättchen (aus Alkohol). F: 241—242° (Zers.).

**6. Aminoderivate der  $\beta$ -p-Tolyl-acrylsäure**  $C_{10}H_{10}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 617).

**$\beta$ -[4-Aminomethyl-phenyl]-acrylsäure, 4-Aminomethyl-zimtsäure**  $C_{10}H_{11}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit Salzsäure (EINHORN, GÖTTLER, *B.* 42, 4838, 4844). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 320°. Fast unlöslich in Wasser. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat-lösung Terephthalsäure. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Wasser oder verd. Salzsäure). F: 295—296° (Zers.). Schwer löslich in verd. Salzsäure. Gibt mit salpetriger Säure beim Erwärmen 4-Oxymethyl-zimtsäure (Bd. X, S. 312).

**4-[Chloracetamino-methyl]-zimtsäure**  $C_{12}H_{13}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* s. im Artikel 3-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. o.). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 210°; leicht löslich in heißem Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol, Methylalkohol, schwer in Aceton, fast unlöslich in Äther, Essigester, Benzol (El., G., *B.* 42, 4842).

**Methylester**  $C_{13}H_{14}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Beim Stehen von 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure in konz. Schwefelsäure mit absol. Methylalkohol (El., G., *B.* 42, 4843). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 96—97°.

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_3NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Stehen von 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure in konz. Schwefelsäure mit absol. Alkohol (El., G., *B.* 42, 4842). — Nadeln (aus Alkohol). F: 106—107°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solvenzien.

**4-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino-methyl]-zimtsäure**  $C_{16}H_{21}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem zugehörigen Äthylester (s. u.) beim Eindunsten mit Bromwasserstoffsäure (El., G., *B.* 42, 4843). — Hydrobromid. Blättchen (aus Alkohol). F: 211—212°.

**Äthylester**  $C_{18}H_{23}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure-äthylester (s. o.) mit Diäthylamin in absol. Alkohol auf dem Wasserbade (El., G., *B.* 42, 4843). — Öl. — Pikrat  $C_{18}H_{23}O_3N_2 + C_6H_5O_7N_3$ . Goldgelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 152°. Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, ziemlich schwer in Essigester, fast unlöslich in Äther.

**3-Nitro-4-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure**  $C_{12}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. o.) mit

rauchender Salpetersäure unter Kühlung in Gegenwart von Harnstoff, neben viel 2-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (s. u.) (Er., G., B. 42, 4838, 4848). — Täfelchen (aus Alkohol). F: 171—172°. Leicht löslich in Alkohol und Methylalkohol.

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 3-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (Er., G., B. 42, 4848). — Rechteckige Blättchen (aus Alkohol). F: 105°.

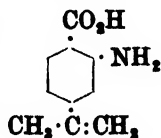
**2-Nitro-4-[chloracetamino-methyl]-zimtsäure**  $C_{13}H_{11}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Als Hauptprodukt aus 4-[Chloracetaminomethyl]-zimtsäure (S. 527) mit rauchender Salpetersäure in Gegenwart von Harnstoff unter Kühlung, neben 3-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure (S. 527) (Er., G., B. 42, 4838, 4846). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 224—225°. Sehr wenig löslich in absol. Alkohol. — Gibt in Sodalösung bei Gegenwart von Benzol mit 6%iger Kaliumpermanganat-Lösung unter Kühlung 2-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-benzaldehyd (S. 59).

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N_2Cl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 2-Nitro-4-[chloracetaminomethyl]-zimtsäure mit alkoh. Salzsäure (Er., G., B. 42, 4846). — Nadeln (aus Alkohol). F: 143—144°.

**$\beta$ -Amino-4-methyl-zimtsäure-nitril**  $C_{10}H_{10}N_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CN$  ist desmotrop mit  **$\beta$ -Imino-4-methyl-hydrozimtsäure-nitril** ( **$\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-propionsäure-nitril**)  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : (NH) \cdot CH_2 \cdot CN$ , Bd. X, S. 704.

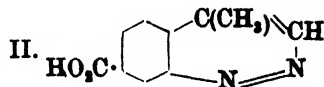
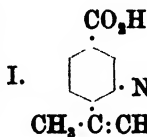
**7. Aminoderivate der 4-Isopropenyl-benzoesäure**  $C_{10}H_{10}O_2 = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 618).

**2-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure, 4-Isopropenyl-anthranilsäure**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure (S. 625) mit verd. Salzsäure; man verdunstet zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und fällt mit Natriumacetat (WIDMAN, B. 19, 272). — Musivgoldähnliche Blätter (aus verd. Alkohol). F: 165°. — Liefert mit Essigsäureanhydrid eine bei 122° schmelzende, in Ammoniak unlösliche Verbindung.



**3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure**

$C_{10}H_{11}O_2N$ , Formel I. B. Beim Eintragen einer Lösung von 42 g krystall. Ferrosulfat in eine heiße ammoniakalische Lösung von 5 g 3-Nitro-4-isopropenyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 619); man fällt die Lösung mit Essigsäure (W., B. 16, 2573). Entsteht auch beim Kochen von 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure (S. 626) mit Salzsäure (W., B. 16, 2573). — Nadeln (aus Ligroin). F: 93—94°; leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in Ligroin (W., B. 16, 2573). — Liefert mit salpetriger Säure 4-Methyl-cinnolin-carbonsäure-(7) (Formel II) (Syst. No. 3647) (W., B. 17, 723). —  $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$  (im Exsiccator getrocknet). Prismen. Leicht löslich in Wasser (W., B. 16, 2574). — Acetat  $C_{10}H_{11}O_2N + C_2H_3O_2 + aq$ . Prismen (aus Äther). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 160°; verliert das Krystallwasser rasch beim Liegen an der Luft (W., B. 16, 2574).



**3-Formamino-4-isopropenyl-benzoesäure**  $C_{11}H_{11}O_3N = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4(NH \cdot CHO) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure mit überschüssiger Ameisensäure (W., Studien in der Cuminreihe [Upsala 1885], S. 66). — Tafeln (aus Alkohol). F: 195—196°. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Aufkochen mit Salzsäure.

**3-Acetamino-4-isopropenyl-benzoesäure**  $C_{12}H_{13}O_3N = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure und 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (W., B. 16, 2575). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 210—212°; sehr leicht löslich in Alkohol (W., B. 16, 2575). — Wandelt sich beim Kochen mit Salzsäure teilweise in die Trimethylbenzometoxazin-carbonsäure (Methylcumazonsäure) der nebenstehenden Formel  $HO_2C \cdot C(CH_3)_2 - N = C \cdot CH_3$  (Syst. No. 4308) um (W., B. 16, 2576).

**3-Diacetylamino-4-isopropenyl-benzoesäure**  $C_{14}H_{15}O_4N = CH_2 : C(CH_3) \cdot C_6H_4[N(CO \cdot CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (W., B. 16, 2575). — F: 215—216°.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**3-Propionylamino-4-isopropenyl-benzoesäure**  $C_{13}H_{15}O_3N = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_5(NH \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Verreiben von 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure mit etwas mehr als der berechneten Menge Propionsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur (W., Studien in der Cuminreihe [Upsala 1885], S. 69). — Nadeln (aus Alkohol). F: 183°. Leicht löslich in Alkohol.

**3-Benzamino-4-isopropenyl-benzoesäure**  $C_{17}H_{15}O_3N = CH_2:C(CH_3) \cdot C_6H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure und Benzoylchlorid (W., Studien in der Cuminreihe [Upsala 1885], S. 70). — Tafeln (aus Alkohol). F: 182°. Leicht löslich in Alkohol.

8. **Aminoderivat der 2-Phenyl-cyclopropan-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_2H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 619).

**trans-2-[x-Amino-phenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1)**  $C_{10}H_{11}O_2N =$   

$$\begin{array}{c} \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \end{array}$$
 B. Bei der Reduktion von trans-2-[x-Nitro-phenyl]-cyclopropan-carbonsäure-(1) (Bd. IX, S. 620) mit Ferrosulfat und Ammoniak (BUCHNER, GERONIMUS, B. 36, 3786). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat zunächst in alkalischer und schließlich in saurer Lösung inakt. trans-Cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 723). —  $C_{10}H_{11}O_2N + HCl$ . Gelbliche Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unscharf bei 173—185°.

### 3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_{12}O_2$ .

1. **Aminoderivate der  $\delta$ -Phenyl- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 620). Vgl. auch No. 2.

**$\beta$ -Amino- $\delta$ -phenyl- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -Amino- $\beta$ -styryl-propionsäure,  $\beta$ -Amino- $\gamma$ -benzal-buttersäure**  $C_{11}H_{12}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus der höherschmelzenden Form der Cinnamalessigsäure (Bd. IX, S. 638) bei 240-stdg. Kochen mit methylalkoholischem Hydroxylamin (POSNER, ROHDE, B. 42, 2789). Entsteht bequemer aus Cinnamalessigsäure-methylester bei 30-stdg. Kochen mit methylalkoholischer Hydroxylaminlösung (P., R.). — Farblose Blättchen (aus viel Wasser). F: 238° (Zers.). Sehr wenig löslich in kaltem, mäßig löslich in heißem Wasser; sehr wenig löslich in siedendem Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin; leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und Säuren. —  $AgC_{11}H_{11}O_4N$ . Weißer Niederschlag. —  $C_{11}H_{13}O_2N + HCl$ . Nadelchen. F: 195—196°. Sehr leicht löslich in Wasser.

**$\beta$ -Benzamino- $\beta$ -styryl-propionsäure**  $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Man reibt  $\beta$ -Amino- $\beta$ -styryl-propionsäure (s. o.) mit Wasser an und schüttelt in Gegenwart von starker Natronlauge mit Benzoylchlorid (P., R., B. 42, 2790). — Weiße Nadeln (aus Alkohol). F: 205°; löslich in heißem Alkohol, sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin; unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien und Alkalicarbonaten (P., R., B. 42, 2790). — Liefert mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung in der Kälte Benzoesäure und Benzoyl-asparaginsäure (Bd. IX, S. 258) (P., R., B. 42, 2792; 43 [1910], 2665).

**Methylester**  $C_{11}H_{12}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Kochen von  $\beta$ -Benzamino- $\beta$ -styryl-propionsäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (P., R., B. 42, 2791). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol). F: 142—145°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther, Ligroin, Wasser.

**$\beta$ -Ureido- $\beta$ -styryl-propionsäure**  $C_{12}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Amino- $\beta$ -styryl-propionsäure und Kaliumcyanat durch Erhitzen in wädr. Lösung (P., R., B. 42, 2791). — Mikrokristallinisches Pulver (aus Wasser). F: 187° (Zers.). Ziemlich leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, sehr schwer in kaltem Wasser, Äther, Benzol, Ligroin; leicht löslich in Alkalien, unlöslich in verd. Säuren. — Liefert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt das 2,6-Dioxo-4-styryl-pyrimidinhexahydrid (Syst. No. 3592).

2. **Aminoderivate von  $\delta$ -Phenyl-butylen- $\alpha$ -carbonsäuren**  $C_{11}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot C_4H_7 \cdot CO_2H$  mit ungewisser Lage der Doppelbindung. Vgl. auch No. 1.

**$\delta$ -[2-Amino-phenyl]- $\beta$  oder  $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{11}H_{12}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  oder  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei 3—4-tägigem Behandeln einer Lösung von  $\beta$ -[2-amino-styryl]-acrylsäurem Alkali in 50 Tln. Wasser mit 5%ig. Natriumamalgam, wobei die Lösung durch Schwefelsäure annähernd neutral zu halten ist (DIEHL, EINHORN, B. 20, 378). — Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Wird über Schwefelsäure wasserfrei. Schmelzpunkt der wasserhaltigen Verbindung: 59°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; scheidet sich aus ihnen meist ölig aus. Die äther. Lösung fluoresciert grün. — Bei Behandlung mit Brom in Chloroform entsteht  $\beta,\gamma$ - oder  $\gamma,\delta$ -Dibrom- $\delta$ -[x,x-dibrom-2-amino-phenyl]-n-valeriansäure (S. 515).

**$\alpha$ -Benzamino- $\delta$ -phenyl- $\beta$  oder  $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure**  $C_{16}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : CH \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von Cinnamalhippursäure (Bd. X, S. 731) mit Aluminiumamalgam in alkal. Lösung (ERLENMEYER jun., KREUTZ, *B.* 38, 3503). — Blättchen. F: 184°. — Spaltet bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat sofort Benzaldehyd ab.

**3. Aminoderivat der  $\alpha$ -Phenyl- $\alpha$ -butylen- $\beta$ -carbonsäure ( $\alpha$ -Äthyl-zimtsäure)**  $C_{11}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 623).

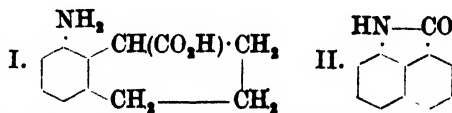
**4-[4-Äthoxy-benzalamino]- $\alpha$ -äthyl-zimtsäure-äthylester**  $C_{22}H_{28}O_3N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei der Kondensation des nicht näher beschriebenen 4-Amino- $\alpha$ -äthyl-zimtsäure-äthylesters mit 4-Äthoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 73) (VORLÄNDER, *B.* 41, 2037). — Über Auftreten verschiedener flüssiger Formen beim Erstarren der unterkühlten Schmelze vgl. V., *B.* 41, 2046. Brechungsexponenten dieser Formen: DORN, LOHMANN, *Ann. d. Physik* [4] 29, 533.

**4. Aminoderivat der  $\beta$ -p-Tolyl-methacrylsäure (4- $\alpha$ -Dimethyl-zimtsäure)**  $C_{11}H_{12}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Amino-4- $\alpha$ -dimethyl-zimtsäure-nitril**  $C_{11}H_{12}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C(CH_3) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\beta$ -p-tolyl-isobuttersäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(:NH) \cdot CH(CH_3) \cdot CN$ , Bd. X, S. 713.

**5. Aminoderivate der 1.2.3.4-Tetrahydro-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_{13}O_2 = C_{10}H_{11} \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 625).

**8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_{13}O_2N$ , Formel I. *B.* Durch Kochen einer alkal. Lösung von Naphthostyryl (Formel II) (Syst. No. 3186) mit 3%igem Natriumamalgam, bis eine Probe der angesäuerten Flüssigkeit Kaliumpermanganat nicht mehr sofort entfärbt (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* 35, 4222). — Schuppen (aus Alkohol). F: 160–161° (Zers.). — Natriumsalz. Schuppen. Leicht löslich in Wasser, Alkohol. —  $2 AgC_{11}H_{13}O_2N + AgNO_3$ . Weißer Niederschlag.

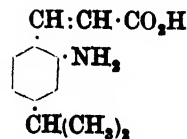


**Methylester**  $C_{11}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) mit Chlorwasserstoff (SCH., R., *B.* 35, 4223). — Krystalle (aus Petroläther). F: 53–54°. —  $C_{11}H_{15}O_2N + HCl$ . Nadeln.

**8-Acetamino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1)**  $C_{15}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_{10} \cdot CO_2H$ . *B.* Neben N-Acetyl-tetrahydronaphthostyryl (Syst. No. 3184) durch Kochen des Natriumsalzes der 8-Amino-1.2.3.4-tetrahydro-naphthoesäure-(1) mit Essigsäureanhydrid und Eingießen der Flüssigkeit in Wasser (SCH., R., *B.* 35, 4224). — Krystalle. F: 181–182°.

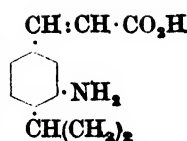
**4. Aminoderivate der  $\beta$ -[4-Isopropyl-phenyl]-acrylsäure**  $C_{13}H_{14}O_2 = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 629).

**$\beta$ -[2-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure**  $C_{13}H_{16}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von 7,5 Tln. krystallisiertem Ferrosulfat in eine Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 629) in überschüssigem verd. Ammoniak; man erwärmt einige Zeit und fällt dann die filtrierte Lösung mit Essigsäure. (WIDMAN, *B.* 19, 262). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 165°; fast unlöslich in Wasser, ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in Äther; die ammoniakalische Lösung fluoresciert grünblau (W., *B.* 19, 262). — Läßt sich durch Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung und Behandeln des Reduktionsproduktes mit Salzsäure in 2-Oxo-7-isopropyl-chinolintetrahydrid (Syst. No. 3183) überführen (W., *B.* 19, 2771). Geht beim Kochen mit salzsäurehaltigem Wasser in 2-Oxy-7-isopropyl-chinolin (Syst. No. 3114) über (W., *B.* 19, 264). —  $C_{13}H_{16}O_2N + HCl + 3H_2O$ . Nadeln. Verliert über Schwefelsäure im Vakuum ein Molekül Wasser; schwer löslich in Wasser (W., *B.* 19, 263).



**Monoacetylderivat**  $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 [CH(CH_3)_2] \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 2-Amino-4-isopropyl-zimtsäure und der halben Gewichtsmenge Essigsäureanhydrid (W., *B.* 19, 263). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Gasentwicklung bei 220°. Sehr schwer löslich in kaltem Alkohol.

**$\beta$ -[3-Amino-4-isopropyl-phenyl]-acrylsäure, 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure**  $C_{13}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim allmählichen Eintragen einer Lösung von 39 g krystallisiertem Ferrosulfat in eine Lösung von 5 g 3-Nitro-4-isopropyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 629) in 250 g Wasser und überschüssigem Ammoniak; man fällt die filtrierte Lösung mit Essigsäure (W., B. 19, 415). — Durchsichtige sechseckige Tafeln (aus Äther). *F.*: 165°. Sehr schwer löslich in Äther und Benzol, ziemlich leicht in siedendem Alkohol. —  $C_{13}H_{15}O_3N + HCl$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.  $2C_{13}H_{15}O_3N + H_2SO_4 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Schwer löslich in Wasser. —  $2C_{13}H_{15}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Prismen oder Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



**Monoacetylderivat**  $C_{14}H_{17}O_3N = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Zusammenreiben von 2 Tln. 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure mit 1 Tl. Essigsäureanhydrid (W., B. 19, 416). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 240°. Schwer löslich in Alkohol.

**Diacetylderivat**  $C_{16}H_{19}O_4N = (\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]\cdot\text{CH:CH}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Beim Kochen von 3-Amino-4-isopropyl-zimtsäure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (W., B. 19, 417). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 236°. Sehr schwer löslich in kochendem Alkohol.

**$\alpha$ -Benzamino-4-isopropyl-zimtsäure, Cuminalhippursäure**  $C_{19}H_{19}O_3N = (\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH:C}(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Benzimino-4-isopropyl-hydrozimtsäure ( $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-isopropyl-phenyl]-propionsäure)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{N}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ , Bd. X, S. 718.

### e) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_2$ .

**1. Aminoderivate der Phenylpropionsäure**  $C_9H_8O_2 = C_6H_5\cdot\text{C:C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (Bd. IX, S. 633).

**2-Amino-phenylpropionsäure**  $C_9H_8O_3N = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C:C}\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 2-Nitro-phenylpropionsäure (Bd. IX, S. 636) in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2147). — *Darst.* Man trägt eine ammoniakalische Lösung von 1 Tl. 2-Nitro-phenylpropionsäure allmählich in eine mit Ammoniak übersättigte Lösung von 11 Tln. Ferrosulfat ein, läßt 1—2 Stdn. stehen und übersättigt dann die filtrierte Lösung schwach mit Salzsäure (v. RICHTER, B. 16, 679). — Gelbliche Nadeln. Zersetzt sich bei vorsichtigem Erhitzen bei 123°, bei raschem Erhitzen zwischen 128—130° unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von wenig 2-Amino-phenylacetylen (Bd. XII, S. 1210) (BAE., BL.). Fast unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin, Benzol, schwer löslich in Äther; wird von heißem Alkohol leicht gelöst, fällt aber nicht beim Erkalten aus und wird auch nicht durch Wasser niedergeschlagen, sondern scheidet sich erst beim Verdunsten der alkoh. Lösung rot und verharzt aus (BAE., BL.). Kocht man die Säure kurze Zeit mit Kalilauge und setzt dann Salzsäure hinzu, so färbt sich die Lösung fuchsinrot; überschüssige Salzsäure zerstört die Färbung; durch Alkali wird sie wieder hergestellt (BAE., BL.). — 2-Amino-phenylpropionsäure läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Erwärmen der entstandenen Diazoniumchloridlösung auf 70° in 4-Oxy-cinnolin-carbonsäure-(3)

$\text{C}_6\text{H}_4\begin{array}{l} \text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{CO}_2\text{H} \\ \text{N}=\text{N} \end{array}$  (Syst. No. 3690) überführen (v. R.). Zerfällt beim Kochen mit Wasser

in Kohlendioxyd und 2-Amino-acetophenon (S. 41) (BAE., BL.). Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure 4-Chlor-2-oxy-chinolin (Syst. No. 3114) (FRIEDLÄNDER, OSTERMAIER, B. 15, 337; BAE., BL.). Analog entsteht mit verd. Bromwasserstoffsäure 4-Brom-2-oxy-chinolin, mit verd. Jodwasserstoffsäure 4-Jod-2-oxy-chinolin (BAE., BL.). Beim Erhitzen von 2-Amino-phenylpropionsäure mit konz. Schwefelsäure auf 145° entsteht 2,4-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137); beim Erhitzen auf 220° erhält man eine Sulfonsäure dieser Verbindung (Syst. No. 3380) (BAE., BL.). — Hydrochlorid. Prismen. Wird durch Wasser dissoziiert (BAE., BL.).

**Äthylester**  $C_{11}H_{11}O_3N = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C:C}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Lösung der 2-Amino-phenylpropionsäure (BAEYER, BLOEM, B. 15, 2148). — Gelbliche Nadeln (aus kaltem Alkohol). *F.*: 55°.

**2-Formamino-phenylpropionsäure-äthylester**  $C_{11}H_{11}O_3N = \text{OHC}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C:C}\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . *B.* Bei mehrstündigem Stehen einer absolut-ätherischen Lösung von 2-Amino-phenylpropionsäure-äthylester und wasserfreier Ameisensäure; als Nebenprodukt entsteht eine bei 209—210° schmelzende Verbindung (CAMPS, B. 34, 2713; H. 83, 406). — Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 83°; leicht löslich in organischen Mitteln, außer Ligroin (C.). — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 4-Oxy-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3340) (C.; vgl. SPÄTZ, M. 42 [1921], 91).



**2-Acetamino-phenylpropionsäure-äthylester**  $C_{13}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C : C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Bei gelindem Erwärmen des 2-Amino-phenylpropionsäure-äthylesters mit der 6–8-fachen Menge Essigsäureanhydrid (CAMPS, *B.* 34, 2716). — Nadeln. *F*: 124°. Leicht löslich, außer in Wasser. — Liefert beim Kochen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge 2-Oxy-4-methyl-chinolin (Syst. No. 3114) und 4-Oxy-2-methyl-chinolin-carbonsäure-(3) (Syst. No. 3341), neben einer bei 228° schmelzenden Verbindung.

## 2. Aminoderivat der Inden-carbonsäure-(1) $C_{10}H_8O_2 = C_8H_7 \cdot CO_2H$ .

**2-Amino-inden-carbonsäure-(1)<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_8O_2N = C_8H_4 \cdot \begin{matrix} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C(CO_2H) \end{matrix} \cdot NH_2$  ist desmotrop mit 2-Imino-hydrinden-carbonsäure-(1), *Bd.* X, S. 729.

## 3. Aminoderivate der $\delta$ -Phenyl- $\alpha\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure $C_{11}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ (*Bd.* IX, S. 638).

**$\delta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -[2-Amino-styryl]-acrylsäure, 2-Amino-cinnamalessigsäure**  $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Man versetzt die Lösung von 2,19 Tln.  $\beta$ -[2-Nitro-styryl]-acrylsäure (*Bd.* IX, S. 641) in verd. Ammoniak mit einer Lösung von 16,68 Tln. reinem krystallisiertem Ferrosulfat, schüttelt bei Luftabschluß  $\frac{1}{4}$  Stde. und dampft die filtrierte Lösung auf dem Wasserbade ein, wobei die freie Aminosäure auskrystallisiert (DIEHL, EINHORN, *B.* 18, 2332). — Gelbe Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 176,5°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Eisessig. Die äther. Lösung fluoresciert stark grün. — Die Verbindungen mit Säuren sind farblos, die mit Basen intensiv gelb.

**Monoacetylderivat**  $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von  $\beta$ -[2-Amino-styryl]-acrylsäure mit Essigsäureanhydrid (*D.*, *Er.*, *B.* 18, 2333). — Nadeln (aus absol. Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 253°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Äther.

**$\delta$ -[4-Amino-phenyl]- $\alpha\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure,  $\beta$ -[4-Amino-styryl]-acrylsäure, 4-Amino-cinnamalessigsäure**  $C_{11}H_{11}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ .

a)  $\alpha$ -Form. *B.* Durch Reduktion der  $\beta$ -[4-Nitro-styryl]-acrylsäure (*Bd.* IX, S. 641) mit der berechneten Menge Ferrosulfat in überschüssigem Ammoniak; man säuert die ammoniakalische Lösung nach dem Filtrieren mit Essigsäure schwach an (FECHT, *B.* 40, 3892, 3899). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Schmilzt gegen 200° unter Zersetzung. Löst sich in Essigsäure oder alkoh. Salzsäure blutrot, in wäßr. Mineralsäure hellgelb. Geht beim Kochen in wäßr. Emulsion mit salzsaurem Hydroxylamin in die  $\beta$ -Form über. —  $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$ . *B.* Fällt beim Versetzen der essigsäuren Lösung der  $\alpha$ -Form mit Salzsäure aus. Weinrote Krystalle. Schmilzt bei ca. 260° unter Zersetzung. In Wasser tiefrot löslich. Versetzt man die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so fällt das farblose Salz der  $\beta$ -Form  $C_{11}H_{11}O_2N + HCl + 2H_2O$  aus.

b)  $\beta$ -Form. *B.* Aus der  $\alpha$ -Form durch Kochen in wäßr. Suspension mit salzsaurem Hydroxylamin (*F.*, *B.* 40, 3892, 3899). — Leuchtend gelb. Schmilzt bei ca. 200° unter Zersetzung. Löst sich in Essigsäure oder in alkoh. Salzsäure mit gelber Farbe. —  $C_{11}H_{11}O_2N + HCl$ . *B.* Durch Übersättigen der ammoniakalischen Lösung der  $\beta$ -Form mit Salzsäure unter Kühlung. Farblos. Zersetzt sich zwischen 250 und 260°. —  $C_{11}H_{11}O_2N + HCl + 2H_2O$ . *B.* Man säuert die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes der  $\alpha$ -Form mit Essigsäure schwach an und versetzt mit salzsaurem Hydroxylamin oder salzsaurem Semicarbazid. Farblose Krystalle. Wird im Vakuum bei 80° wasserfrei. —  $C_{11}H_{11}O_2N + HNO_2$ . *B.* Bei Zusatz von Amino-guanidin-nitrat zu der Lösung der  $\alpha$ -Form in Essigsäure. Farblos.

**$\beta$ -[4-Amino-styryl]-acrylsäure-methylester, 4-Amino-cinnamalessigsäure-methylester**  $C_{13}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ .

a)  $\alpha$ -Form. *B.* Beim Übergießen der  $\alpha$ -Form der  $\beta$ -[4-Amino-styryl]-acrylsäure mit äther. Diazomethanolösung (*F.*, *B.* 40, 3900). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Benzol). *F*: 145–146°. — Hydrochlorid. Blaurote Nadeln.

b)  $\beta$ -Form. *B.* Beim Übergießen der  $\beta$ -Form der  $\beta$ -[4-Amino-styryl]-acrylsäure mit äther. Diazomethanolösung (*F.*, *B.* 40, 3900). — Gelbe Krystalle (aus Benzol). *F*: 145–146°. — Hydrochlorid. Farblos.

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Inden“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. *Bd.* V, S. 515.

$\beta$ -[4-Dimethylamino-styryl]-acrylsäure-methylester, 4-Dimethylamino-cinnamalessigsäure-methylester  $C_{14}H_{17}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CH:CH:CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem Methylester der  $\alpha$ -Form der  $\beta$ -[4-Amino-styryl]-acrylsäure durch Schütteln mit Methyljodid in Äther, Freimachen der Base aus dem jodwasserstoffsäuren Salz mit Soda und abermaliges Behandeln mit Methyljodid (F., B. 40, 3901). — Bräunlichgelbe Krystalle (aus Methylalkohol). F: 142°. — Die Salze sind rot.

$\beta$ -[4-Acetamino-styryl]-acrylsäure, 4-Acetamino-cinnamalessigsäure  $C_{13}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH:CH:CH:CO_2H$ . B. Aus der  $\alpha$ -Form oder der  $\beta$ -Form der  $\beta$ -[4-Amino-styryl]-acrylsäure durch Essigsäureanhydrid (F., B. 40, 3893, 3900). — Fast farblos. F: ca. 265° (Zers.).

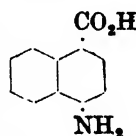
$\alpha$ -Benzamino- $\beta$ -styryl-acrylsäure, Cinnamalhippursäure  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -styryl-propionsäure  $C_6H_5 \cdot CH:CH:CH_2 \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 731.

## f) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{11}H_8O_2$ .

1. *Aminoderivate der Naphthalin-carbonsäure-(1) ( $\alpha$ -Naphthoesäure)*  $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 647).

4-Amino-naphthoesäure-(1)  $C_{11}H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben  $\alpha$ -Naphthylamin durch Reduktion von 4-Nitro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 652) mit Ferrosulfat und Natronlauge oder mit Schwefelammonium (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, B. 28, 1842). Beim Verseifen des Nitrils (s. u.) durch Barytwasser (F., W.). — Nadelchen (aus Wasser). F: 177°. Schwer löslich in kaltem Wasser, Benzol und Ligroin. — Zerfällt mit Salzsäure schon bei längerem Stehen, sofort beim Erwärmen, in Kohlendioxyd und  $\alpha$ -Naphthylamin.



Amid  $C_{11}H_{10}ON_2 = H_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthoesäure-(1)-amid mit Zinnchlorür und Salzsäure (F., W., B. 28, 1842). — Nadeln. F: 175° (Zers.). Schwer löslich in Äther, löslich in Alkohol, Ligroin und heißem Wasser.

Nitril  $C_{11}H_8N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthoesäure-(1)-nitril mit Zinnchlorür und Salzsäure (F., W., B. 28, 1840). — Krystalle (aus Alkohol). F: 174°. Schwer löslich in Äther und Benzol, leicht in Chloroform und Alkohol.

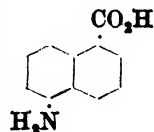
4-Dimethylamino-naphthoesäure-(1)  $C_{13}H_{13}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . B. Durch 3—4 stdg. Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) mit 1 Mol.-Gew. Phosgen im geschlossenen Rohr auf 60—70° und Übersättigen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (FRIEDLÄNDER, WEIMANS, B. 21, 3126). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 163—165°. Löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren. —  $2C_{13}H_{13}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln.

4-Diäthylamino-naphthoesäure-(1)  $C_{15}H_{17}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . B. Durch 3—4 stdg. Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Diäthyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1223) mit 1 Mol.-Gew. Phosgen im geschlossenen Rohr auf 60—70° und Übersättigen des Reaktionsproduktes mit Natronlauge (F., W., B. 21, 3130). — Blättchen (aus Alkohol). F: 166°. —  $2C_{15}H_{17}O_2N + 2HCl + PtCl_4$ . Orangegelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

4-Acetamino-naphthoesäure-(1)-nitril  $C_{13}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot CN$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 189,5° (FRIEDLÄNDER, WEISBERG, B. 28, 1840).

5-Amino-naphthoesäure-(1)  $C_{11}H_8O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B.

Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von 5-Nitro-naphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 652) mit Ferrosulfat (EKSTRAND, J. pr. [2] 38, 244). Beim Kochen von 5-Amino-naphthoesäure-(1)-nitril mit 66%iger Schwefelsäure (FRIEDLÄNDER, HEILFERN, SPIELFÖGEL, C. 1899 I, 289; CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdd.* 4, 611). — Nadeln (aus Alkohol), die sich allmählich violett färben. F: 211—212° (E.), 210° (C. & Co.). Sehr wenig löslich in Äther, mehr in Eisessig und Alkohol (E.). — Beim Einleiten von Chlor in eine heiße eisessigsäure (mit etwas Jod versetzte Lösung entsteht x.x-Dichlor-naphthochinon-(1.2 oder 1.4)-carbonsäure-(5) (Bd. X, S. 828) (E.). —  $CaC_{11}H_7O_2N + 3H_2O$ . Sehr leicht lösliche Nadeln (E.). —  $C_{11}H_8O_2N + HCl$ . Nadeln. Schmilzt oberhalb 290°; schwer löslich in kaltem Wasser (E.). —  $2C_{11}H_8O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln (E.). —  $C_{11}H_8O_2N + HNO_3$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung gegen 220°; sehr leicht löslich in Alkohol (E.).



**Nitril**  $C_{11}H_8N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 611; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFOGEL, *C.* 1899 I, 288). — Nadeln (aus Alkohol). F: 139° (C. & Co.), 137° (F., H., S.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Benzol (C. & Co.).

**5-Acetaminonaphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Aminonaphthoesäure-(1) mit Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur (EKSTRAND, *Öf. Sv.* 1889, 616; vgl. auch *J. pr.* [2] 38, 245). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt oberhalb 296°.

**8-Nitro-5-acetaminonaphthoesäure-(1)**  $C_{13}H_9O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen einer essigsauren Suspension von 5-Acetaminonaphthoesäure-(1) mit Salpetersäure (D: 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 247; *Öf. Sv.* 1889, 616). — Gelbliche Nadeln (aus Eisessig). Schmilzt bei 262° unter Aufblähen. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und Alkohol. —  $Ca(C_{13}H_9O_5N_2)_2 + 6H_2O$ . Goldgelbe Nadeln. Sehr leicht löslich in warmem Wasser.

**Äthylester**  $C_{15}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus dem Silbersalz der 8-Nitro-5-acetaminonaphthoesäure-(1) beim Erwärmen mit Äthyljodid (E., *Öf. Sv.* 1889, 617). — Nadeln. F: 173°. Sehr leicht löslich in Alkohol.

**8-Aminonaphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_9O_2N$ , Formel I.  $H_2N$   $CO_2H$   $HN-CO$   
*B.* Bei der Reduktion von 8-Nitronaphthoesäure-(1) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat; man filtriert und säuert das Filtrat mit Essigsäure an (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 159). Beim Kochen von Naphthostyryl (Formel II) (Syst. No. 3186) mit Natronlauge; man läßt erkalten und versetzt mit Salzsäure (BAMBERGER, PHILIP, *B.* 20, 243). Scheint — aber nur in minimalen Mengen — bei Einw. von Alkalihypobromit auf Naphthalsäureimid (Syst. No. 3224) in der Wärme zu entstehen (FRANCESCONI, RECCHI, *R. A. L.* [5] 10 II, 93). — Nadeln. — Läßt sich durch Austausch von  $NH_2$  gegen  $CN$  nach dem SANDMEYERschen Verfahren und nachfolgender Verseifung der entstandenen 8-Cyan-naphthoesäure-(1) mit Kalilauge in Naphthalsäure (Bd. IX, S. 918) überführen (B., Ph.). Geht beim Lösen in Alkohol oder beim Kochen mit Wasser in Naphthostyryl über (E.). —  $Ca(C_{11}H_9O_2N)_2 + 9\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (E.). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Zersetzt sich in wäbr. Lösung unter Bildung von Naphthostyryl (E.).

**8-[Carboxymethyl-amino]-naphthoesäure-(1)**, {[8-Carboxy-naphthyl-(1)-amino]-essigsäure, N-[8-Carboxy-naphthyl-(1)]-glycin}  $C_{13}H_{11}O_4N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Dinatriumsalz entsteht durch 8–10-stdg. Kochen von Naphthostyryl-N-essigsäureäthylester  $C_{10}H_7 \cdot \begin{matrix} N \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ \diagdown \\ CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3186) mit 4 Mol.-Gew. 10%iger Natriumäthylatlösung (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* 35, 4221). —  $Na_2C_{13}H_{11}O_4N$ . Weiße Masse. Liefert bei der Zerlegung mit Säuren Naphthostyryl-N-essigsäure. —  $Ag_2C_{13}H_{11}O_4N$ . Gallertartiger Niederschlag. Reagiert mit Methyljodid unter Abscheidung von AgI und Bildung alkaliumlöslicher Öle.

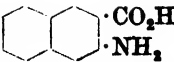
**8-[ $\alpha$ -Carboxy-benzylamino]-naphthoesäure-(1)**,  $\alpha$ -{[8-Carboxy-naphthyl-(1)-amino]-phenylessigsäure}  $C_{19}H_{15}O_4N = HO_2C \cdot CH(C_6H_5) \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Das Dinatriumsalz entsteht durch längeres Kochen des Naphthostyryl-N-phenylessigsäure-äthylesters (Syst. No. 3186) mit Natriumäthylatlösung (SCHROETER, RÖSSLER, *B.* 35, 4222). —  $Na_2C_{19}H_{15}O_4N$ . Krystallwarzen. Liefert bei der Zerlegung mit Säuren Naphthostyryl-N-phenylessigsäure.

**8-Chlor-x-aminonaphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_8O_2NCl = H_2N \cdot C_{10}H_7Cl \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 8-Chlor-x-nitronaphthoesäure-(1) (Bd. IX, S. 654) in ammoniakalischer Lösung durch Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 254). — Nadeln (aus Alkohol). Beginnt bei 210° zu schmelzen, ist aber erst bei 285° vollständig geschmolzen.

**5-Nitro-x-aminonaphthoesäure-(1) oder x-Nitro-5-aminonaphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln von 5-x-Dinitronaphthoesäure-(1) mit Schwefelammonium (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 271). — Nadeln. Schmilzt gegen 110°.

**5.x-Diaminonaphthoesäure-(1)**  $C_{11}H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_8 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Kochen von 5-x-Dinitronaphthoesäure-(1) mit Zinn und Salzsäure (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 38, 271). —  $C_{11}H_{10}O_2N_2 + 2HCl$ . Nadeln. F: 250°.

**2. Aminoderivate der Naphthalin-carbonsäure-(2) ( $\beta$ -Naphthoesäure)**  $C_{11}H_8O_2 = C_{10}H_7 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 656).

**3-Amino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_2N$ , s. nebenstehende Formel.  **B.** Das Natriumsalz entsteht neben  $\beta$ -Naphthol und  $\beta$ -Naphthylamin bei 12-stdg. Erhitzen von 1 Tl. des Natriumsalzes der 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) mit 6 Tln. 35%igem Ammoniak auf 260—280° (MÖHLAU, B. 28, 3096). — Gelbe (vgl. dazu M., B. 28, 3101) Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 214°; sehr leicht löslich in Alkohol und Äther, mit gelber Farbe und grüner Fluoreszenz (M., B. 28, 3097). — Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge in 3-Oxy-naphthoesäure-(2) zurückverwandelt (M., B. 28, 3097). — Salze. M., B. 28, 3097. —  $NaC_{11}H_6O_2N$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol. —  $Fe(C_{11}H_6O_2N)_2$ . Goldgelbe Blättchen.

**Äthylester**  $C_{13}H_{13}O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . **B.** Beim Kochen von 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit absol. Alkohol und konz. Schwefelsäure (MÖHLAU, B. 28, 3098). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 115—115,5°. Leicht löslich in den organischen Lösungsmitteln.

**3-Anilino-naphthoesäure-(2)**  $C_{17}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Entsteht neben ihrem Anilid und [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid (Bd. XII, S. 505) bei 8—10-stdg. Kochen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem Anilin; man gießt das heiße Produkt in verd. Salzsäure und kocht auf; den Niederschlag behandelt man mit Alkohol, wobei [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-anilid ungelöst bleibt, und versetzt die alkoh. Lösung mit Wasser; dem entstandenen Niederschlag entzieht Soda die 3-Anilino-naphthoesäure-(2), während das Anilid im Rückstande bleibt (SCHÖPFF, B. 25, 2741). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 235° bis 237°. Sublimiert unzersezt. — Beim Erhitzen mit Zinkchlorid auf 200—220° entsteht Benzoacridon  $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_4$  (Syst. No. 3190). —  $NaC_{17}H_{13}O_2N + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln.

**Anilid**  $C_{23}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . **B.** s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln oder Stäbchen (aus Eisessig). F: 168—169,5° (SCHÖPFF, B. 25, 2743).

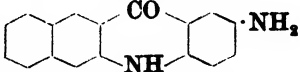
**3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2)**  $C_{16}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Neben [3-Oxy-naphthoesäure-(2)]-p-anisid (Bd. XIII, S. 494) und 3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2)-p-anisid (s. u.) bei 6—8-stdg. Erhitzen von 3-Oxy-naphthoesäure-(2) mit  $1\frac{1}{2}$  Mol. Gew. p-Anisidin im Ölbad auf 200—205° (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 15). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 240°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° das Oxy-benzoacridon  $C_{10}H_6 < \begin{smallmatrix} CO \\ NH \end{smallmatrix} > C_6H_3 \cdot OH$  (Syst. No. 3239). —  $NaC_{16}H_{14}O_3N$  (bei 105°). Gelbe Nadeln.

**3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2)-p-anisid**  $C_{26}H_{21}O_3N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . **B.** Durch Erhitzen von 3-p-Anisidino-naphthoesäure-(2) (s. o.) mit p-Anisidin (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 17). Eine weitere Bildung s. im vorhergehenden Artikel. — Grünliche Tafeln (aus Alkohol und Eisessig). F: 150°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol.

**Chinon-{[3-carboxy-naphthyl-(2)]-imid}-oxim** bzw. **3-[4-Nitroso-anilino]-naphthoesäure-(2)**  $C_{17}H_{11}O_3N_2 = HO \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$  bzw.  $ON \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Beim Übergießen von 3-Phenylnitrosamino-naphthoesäure-(2) (s. u.) mit alkoh. Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 23). — Dunkelroter Niederschlag. Schmilzt nicht bei 360°. Schwer löslich außer in Alkohol und Eisessig. — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure in alkoh. Lösung erhält man 3-[4-Amino-anilino]-naphthoesäure-(2) (s. u.).

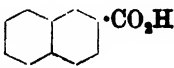
**3-Acetamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Beim Erhitzen von 3-Amino-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (MÖHLAU, B. 28, 3098). — Farblose Prismen (aus verd. Alkohol). F: 238°.

**3-Acetylanilino-naphthoesäure-(2)**  $C_{19}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Bei der Einw. von Acetylchlorid auf 3-Anilino-naphthoesäure-(2) (SCHÖPFF, B. 26, 2595). — Farblose Prismen (aus Chloroform). F: 225—227°.

**3-[4-Amino-anilino]-naphthoesäure-(2)**  $C_{17}H_{14}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Durch Reduktion von 3-[4-Nitroso-anilino]-naphthoesäure-(2) (s. o.) in alkoh. Lösung mit Zinkstaub und Eisessig oder mit Zinn und Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 23). — Grüner Niederschlag. F: 185°. Schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, besser in Alkohol und Eisessig. — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 140° entsteht das Amino-benzoacridon nebenstehender Formel (Syst. No. 3427). 

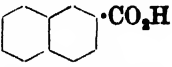
**3-Phenylnitrosamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{17}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot N(NO) \cdot C_{10}H_6 \cdot CO_2H$ . **B.** Aus 3-Anilino-naphthoesäure-(2) in alkoh. Lösung mit Äthylnitrit und Salzsäure (WILKE, Dissert. [Rostock 1895], S. 22). Man gibt zu 3-Anilino-naphthoesäure-(2) in Sodalösung Kaliumnitrit und trägt das Gemisch in verd. Salzsäure unter Eiskühlung ein (W.). —

Rötliche würfelförmliche Krystalle (aus Alkohol). Zersetzt sich bei  $150^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig. — Gibt beim Übergießen mit alkoh. Salzsäure 3-[4-Nitroso-anilino]-naphthoesäure-(2) (S. 535).

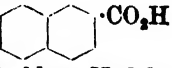
**5-Amino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel.   $\cdot CO_2H$   
*B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 663) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 280). Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 612). — Blättchen (aus Alkohol).  $F: 232^\circ$  (E.),  $228^\circ$  (C. & Co.). Sublimiert in farblosen Nadeln (E.). Unlöslich in Äther und Benzol, fast unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol (C. & Co.). —  $Ca(C_{11}H_9O_2N)_2 + 4H_2O$ . Prismen oder Nadeln. Leicht löslich in Wasser (E.). —  $C_{11}H_9O_2N + HCl$  (bei  $130^\circ$ ). Nadeln (E.). —  $C_{11}H_9O_2N + HNO_3$ . Nadeln (E.). —  $2C_{11}H_9O_2N + H_2SO_4$ . Nadeln (E.).

Nitril  $C_{11}H_8N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid oder Kaliumferrocyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 611). — Gelbe Nadeln.  $F: 142^\circ$ . Leicht löslich in Äther, heißem Alkohol und Benzol, schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Ziemlich löslich in Wasser.

**5-Acetamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei gelindem Kochen von 5-Amino-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 281). — Tafeln oder Blätter (aus Eisessig).  $F: 291^\circ$ . Sehr schwer löslich in Alkohol.

**7-Amino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel.   $\cdot CO_2H$   
*Formel. B.* Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 612; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFELGEL, *C.* 1899 I, 289). — Farblose Nadeln (F., H., Sp.).  $F: 240^\circ$  (C. & Co.),  $245^\circ$  (F., H., Sp.). Leicht löslich in heißem Ammoniak (F., H., Sp.). — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co.). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (C. & Co.).

Nitril  $C_{11}H_8N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 611) oder mit Kaliumferrocyanid (C. & Co.; F., H., Sp., *C.* 1899 I, 289). — Gelbe Blättchen.  $F: 186^\circ$  (C. & Co.),  $170-171^\circ$  (F., H., Sp.). Ziemlich schwer löslich in Äther, etwas leichter in siedendem Alkohol und Benzol (C. & Co.). — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in Wasser (C. & Co.).

**8-Amino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_9O_2N$ , s. nebenstehende Formel.   $\cdot CO_2H$   
*B.* Bei der Reduktion der 8-Nitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 664) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 295). Durch Kochen des entsprechenden Nitrils (s. u.) mit 10 Tln. 66%iger Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 612). — Fast farblose Nadeln (aus Eisessig).  $F: 220^\circ$  (C. & Co.),  $219^\circ$  (E.). Leicht löslich in Alkohol (E.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalkhydrat  $\alpha$ -Naphthylamin (E.). —  $Ca(C_{11}H_9O_2N)_2 + 4H_2O$ . Braunrote Tafeln oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (E.). —  $C_{11}H_9O_2N + HCl$ . Prismen. Schmilzt unter Zersetzung gegen  $260^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser (E.).

Nitril  $C_{11}H_8N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot CN$ . *B.* Durch Destillieren des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 1923) mit Kaliumcyanid (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 611) oder mit Kaliumferrocyanid (C. & Co.; FRIEDLÄNDER, HEILPERN, SPIELFELGEL, *C.* 1899 I, 289). — Grünlichgelbe Blättchen.  $F: 133^\circ$  (C. & Co.),  $117^\circ$  (F., H., Sp.). Sehr wenig löslich in Wasser, ziemlich leicht in Äther und Benzol; die Salze sind in Wasser leicht löslich (C. & Co.).

**8-Acetamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_3N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Man durchfeuchtet 8-Amino-naphthoesäure-(2) mit Essigsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 296). — Farblose (CASSELLA & Co., D. R. P. 92995; *Frdl.* 4, 612) Nadeln (aus Alkohol).  $F: 258^\circ$ ; ziemlich leicht löslich in Alkohol (E.; C. & Co.).

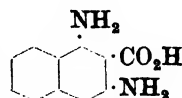
**8-Diacetylamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{15}H_{13}O_4N = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . *B.* Beim gelinden Sieden von 8-Amino-naphthoesäure-(2) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, neben der Monoacetylverbindung (E., *J. pr.* [2] 42, 297). — Krystalle (aus Alkohol).  $F: 181^\circ$ . In Alkohol löslicher als das Monoacetylderivat, sehr leicht löslich in Essigsäureanhydrid.

**$\alpha$ -Nitro-8-acetamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(NO_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erwärmen einer konzentrierten eisessigsäuren Lösung von 8-Acetamino-naphthoesäure-(2) mit Salpetersäure (D: 1,42) (EKSTRAND, *J. pr.* [2] 42, 297). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol).  $F: 270^\circ$ .

**$\alpha$ -Amino-naphthoesäure-(2) (?)**  $C_{11}H_9O_2N = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion der  $\alpha$ -Nitro-naphthoesäure-(2) vom Schmelzpunkt  $272^\circ$  (Bd. IX, S. 665) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, B. 18, 1206; J. pr. [2] 43, 410). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $211^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol.

**8-Nitro- $\alpha$ -amino-naphthoesäure-(2) oder  $\alpha$ -Nitro-8-amino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_8O_4N_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln einer ammoniakalischen Lösung von 8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 665) mit Schwefelwasserstoff (EKSTRAND, J. pr. [2] 42, 301). — Nadeln. F:  $235^\circ$ . —  $C_{11}H_8O_4N_2 + HCl$ . Nadeln. Schmilzt nicht bei  $285^\circ$ .

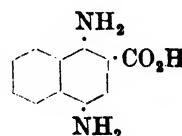
**1.3-Diamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure (Bd. X, S. 866) in kalte konzentrierte Schwefelsäure (BEST, THORPE, Soc. 95, 14). Beim Kochen des 1.3-Diamino-naphthoesäure-(2)-äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, Soc. 89, 1921). — Farblose Nadeln (aus  $60^\circ$  warmem Wasser). F:  $85^\circ$  (Zers.) (A., TH.). — Gibt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt 1.3-Diamino-naphtalin (Bd. XIII, S. 200) (A., TH.). —  $KC_{11}H_9O_2N_2$ . Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser (A., TH.).



**Methylester**  $C_{12}H_{12}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus dem  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-methylester mittels gekühlter konzentrierter Schwefelsäure (BEST, THORPE, Soc. 95, 11). — Gelbe Tafeln (aus Methylalkohol). F:  $119^\circ$ . —  $C_{12}H_{12}O_2N_2 + 2 HCl$ . Weiße Nadeln.

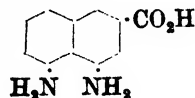
**Äthylester**  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 867) beim Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure (ATKINSON, THORPE, Soc. 89, 1920). Aus  $\beta$ -Imino- $\beta$ -o-tolyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure-äthylester (Bd. X, S. 868) und konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung (ATKINSON, INGHAM, THORPE, Soc. 91, 587). — Goldgelbe Platten (aus Äther). F:  $108^\circ$ ; wird sehr leicht oxydiert (A., TH.). —  $C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2 HCl$ . Farblose Nadeln (aus Salzsäure) (A., TH.). —  $C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$ . Farblose Platten (aus Wasser). Wird an der Luft und in heißem Wasser gelb; die gelbe Farbe verschwindet beim Erkalten (A., TH.).

**1.4-Diamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen des entsprechenden Äthylesters (s. u.) mit methylalkoholischer Kalilauge (THORPE, Soc. 91, 1009). — Farblose Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $185^\circ$ , ohne zu schmelzen. Zersetzt sich beim Erhitzen auf  $200^\circ$  in Naphthylendiamin-(1.4) und Kohlendioxyd. —  $KC_{11}H_9O_2N_2$ . Krystalle. Löslich in Wasser.



**Äthylester**  $C_{13}H_{14}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_8 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Auflösen von  $\gamma$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 865) in kalter konzentrierter Schwefelsäure (THORPE, Soc. 91, 1008). — Citronengelbe Nadeln (aus Äther). F:  $119^\circ$ . —  $C_{13}H_{14}O_2N_2 + 2 HCl$ . Weiße Krystalle. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in konz. Salzsäure. —  $C_{13}H_{14}O_2N_2 + H_2SO_4$ . Schwach gefärbte Tafeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser.

**4.5-Diamino-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4.5-Dinitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 665) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, J. pr. [2] 42, 291). — Grüngelbe Nadeln. F:  $202^\circ$ . —  $Ca(C_{11}H_9O_2N_2)_2$  (bei  $150^\circ$ ). —  $C_{11}H_{10}O_2N_2 + HCl$ . Blätter. Schmilzt oberhalb  $285^\circ$ .

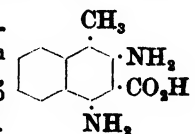


**8.x-Diamino-naphthoesäure-(2)**  $[C_{11}H_{10}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_7 \cdot CO_2H]$ . B. Beim Behandeln von 8.x-Dinitro-naphthoesäure-(2) (Bd. IX, S. 665) in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat (EKSTRAND, J. pr. [2] 42, 302). — Farblose Nadeln. Schmilzt gegen  $230^\circ$ . —  $Ca(C_{11}H_9O_2N_2)_2 + 4/5 H_2O$ . —  $C_{11}H_{10}O_2N_2 + 2 HCl$ . Nadeln oder auch Prismen.

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{12}H_{10}O_2$ .

1. **Aminoderivate der 1-Methyl-naphtalin-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_7(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**2.4-Diamino-1-methyl-naphtalin-carbonsäure-(3), 1.3-Diamino-4-methyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{11}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, Soc. 89, 1925). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $155-160^\circ$  unter Bildung von 2.4-Diamino-1-methyl-naphtalin (Bd. XIII, S. 209).



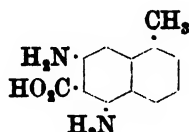
<sup>1)</sup> Vgl. hierzu nach dem Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] HARRISON, ROYLE, Soc. 129 [1926], 84 Anm.



**Äthylester**  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-*n*-valeriansäure-äthylester (Bd. X, S. 869) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (A., TH., Soc. 89, 1924). — Orangegelbe Prismen (aus Methylalkohol). F: 75°. Leicht löslich in kaltem Äther. —  $C_{14}H_{16}O_2N_2 + H_2SO_4$ . Farblose Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Färbt sich beim Erhitzen tiefgelb, die Farbe verschwindet beim Erkalten.

2. **Aminoderivate der 1-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(6)**  $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**5.7-Diamino-1-methyl-naphthalin-carbonsäure-(6), 1.3-Diamino-5-methyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen ihres Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, Soc. 91, 1701). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 137°. Leicht löslich in warmem, schwer in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt 5.7-Diamino-1-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).

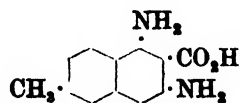


**Äthylester**  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von feingepulvertem  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -o-tolyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 870) in die fünffache Menge konz. Schwefelsäure bei -5° (A., TH., Soc. 91, 1700). — Gelbe Blättchen (aus Petroläther). F: 165°. Die Lösungen fluorescieren stark grün. —  $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2 HCl$ . Farblose Nadeln.

3. **Aminoderivate der 6-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**1.3-Diamino-6-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2),**

**1.3-Diamino-6-methyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, Soc. 91, 1706). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 130°. — Gibt beim Erhitzen über den Zersetzungspunkt 5.7-Diamino-2-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).

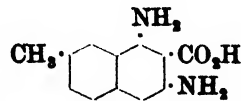


**Äthylester**  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Eintragen von  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -m-tolyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 870) in konz. Schwefelsäure von -5° (A., TH., Soc. 91, 1704). — Gelbe Nadeln (aus Äther). F: 105°. — Gibt beim Kochen mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure 4-Methyl-phthalsäure. —  $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2 HCl$ . Fast farblose Nadeln.

4. **Aminoderivate der 7-Methyl-naphthalin-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_2 = C_{10}H_6(CH_3) \cdot CO_2H$ .

**1.3-Diamino-7-methyl-naphthalin-carbonsäure-(2),**

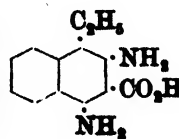
**1.3-Diamino-7-methyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Verseifung des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, Soc. 91, 1709). — Farblose Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei ca. 147°. — Gibt beim Kochen mit verd. Salzsäure 6.8-Diamino-2-methyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 209).



**Äthylester**  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -p-tolyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester (Bd. X, S. 870) und konz. Schwefelsäure bei -10° (A., TH., Soc. 91, 1708). — Hellgelbe Nadeln (aus Petroläther). F: 101°. —  $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2 HCl$ . Farblose Tafeln.

3. **Aminoderivate der 1-Äthyl-naphthalin-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_6(C_2H_5) \cdot CO_2H$ .

**2.4-Diamino-1-äthyl-naphthalin-carbonsäure-(3), 1.3-Diamino-4-äthyl-naphthoesäure-(2)**  $C_{12}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Äthylesters mit methylalkoholischer Kalilauge (ATKINSON, THORPE, Soc. 89, 1929). — Blättchen (aus 60° heißem Wasser). Schmilzt zwischen 128° und 133° unter Zersetzung. — Liefert, einige Grad über den Schmelzpunkt erhitzt, 2.4-Diamino-1-äthyl-naphthalin (Bd. XIII, S. 210).



**Äthylester**  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-*n*-capronsäure-äthylester (Bd. X, S. 871) und konz. Schwefelsäure unter Kühlung (A., TH., Soc. 89, 1928). — Gelbe Prismen (aus verd. Methylalkohol). F: 63°. —  $C_{14}H_{16}O_2N_2 + 2 HCl$ . Farblose Nadeln.

#### 4. Aminoderivat der $\gamma$ -Methyl- $\eta$ -phenyl- $\beta,\delta,\zeta$ -heptatrien- $\beta$ -carbonsäure $C_{10}H_{16}O_2 = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:CH \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

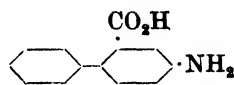
$\delta$ -Amino- $\gamma$ -methyl- $\eta$ -phenyl- $\beta,\delta,\zeta$ -heptatrien- $\beta$ -carbonsäure,  $\gamma$ -Amino- $\alpha,\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -cinnamal-crotonsäure  $C_{15}H_{17}O_2N = C_6H_5 \cdot CH:CH:CH:C(NH_2) \cdot C(CH_3):C(CH_3) \cdot CO_2H$ . Eine Verbindung  $C_{15}H_{17}O_2N$ , welche vielleicht diese Konstitution besitzt, s. bei Dimethylcinnamalcrotonlacton, Syst. No. 2466.

### g) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-16}O_2$ .

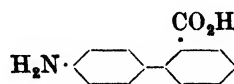
#### 1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{13}H_{10}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Diphenyl-carbonsäure-(2)*  $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 669).

4-Amino-diphenyl-carbonsäure-(2)<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 20–25 Minuten langes Erhitzen von 3 g 2-Amino-fluorenol (S. 113) mit 9 g Ätzkali und einigen Tropfen Wasser auf 260° (DIELS, B. 34, 1766). — Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 215°. Schwer löslich in heißem Wasser.

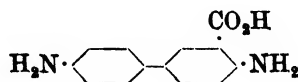


4'-Amino-diphenyl-carbonsäure-(2)<sup>2)</sup>  $C_{13}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 4'-Nitro-diphenyl-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 670) mit Zinn und 10%iger Salzsäure (KÜHLING, B. 29, 167). — Nadeln (aus siedendem Wasser), Blättchen (aus Alkohol). Schmilzt gegen 106–110° unter teilweiser Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Wasser, Äther und Benzol, sehr leicht in Säuren und Alkalien.



2. *Aminoderivate der Diphenyl-carbonsäure-(3)*  $C_{13}H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 671).

4,4'-Diamino-diphenyl-carbonsäure-(3), Benzidin-carbonsäure-(3)  $C_{13}H_{12}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion einer alkoh. Lösung von Azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2139) mit Zinn und Salzsäure (PAAL, B. 24, 3062). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 207° unter Gasentwicklung (JACOBSON, A. 367, 328), bei 210° unter Zerfall in Benzidin und Kohlendioxyd; fast unlöslich in Alkohol (P.). —  $AgC_{13}H_{12}O_2N_2$ . Niederschlag (P.). —  $C_{13}H_{12}O_2N_2 + HCl$ . Nadeln (P.). —  $C_{13}H_{12}O_2N_2 + 2HCl$ . Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol (P.).



Methylester  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von Azobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2139) in Methylalkohol (JACOBSON, A. 367, 328). — Krystallinisch. F: 153–154°.

#### 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{14}H_{12}O_2$ .

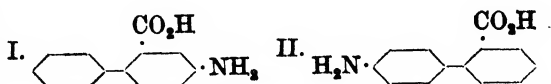
1. *Aminoderivate der Diphenyllessigsäure*  $C_{14}H_{12}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 673).

$\alpha$ -Anilino-diphenyllessigsäure  $C_{20}H_{17}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Der Äthylester entsteht aus Diphenylchlorlessigsäure-äthylester (Bd. IX, S. 674) und Anilin (KLINGER, STANDKE, B. 22, 1213). — Nadeln. Schmilzt unter Bräunung bei 168°. Unbeständig.

Methylester  $C_{21}H_{19}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Diphenylchlorlessigsäure-methylester und Anilin (KL., St., B. 22, 1213). — Krystalle. Monoklin prismatisch (JENSSEN, Z. Kr. 17, 244; vgl. Groth, Ch. Kr. 5, 304). F: 106–107° (KL., St.).

<sup>1)</sup> Für diese durch Aufspaltung von 2-Amino-fluorenol entstehende Säure vom Schmelzpunkt ca. 215° kommt nach ihrer Bildung die Formel I oder die Formel II in Betracht. Aus der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von KLEGL, HUBER, B. 53, 1646 folgt, daß die Formel II der von KÜHLING, B. 29, 167 dargestellten Amino-diphenylcarbonsäure vom Schmelzpunkt 106–110° zukommt. Danach ergibt sich für die Säure aus 2-Amino-fluorenol die Formel I. Redaktion dieses Handbuchs.

<sup>2)</sup> Vgl. Anmerkung 1.



**Äthylester**  $C_{22}H_{21}O_2N = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im Artikel  $\alpha$ -Anilino-diphenylelessigsäure. — Krystalle. F: 114–115° (KL., St., B. 22, 1213).

**Nitril**  $C_{20}H_{19}N_3 = (C_6H_5)_2C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Beim Stehen von Benzophenon-anil (Bd. XII, S. 201) mit überschüssiger annähernd wasserfreier Blausäure (v. MILLER, PLÖCHL, RONDE, B. 25, 2056). — Nadeln (aus Alkohol). F: 146,5°. Schwer löslich in warmem Alkohol, sehr schwer in Ligroin. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist carminrot.

**4,4'-Diamino-diphenylelessigsäure**  $C_{14}H_{14}O_2N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$ . B. Neben Phenylmesatin  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_5) \\ NH \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 3206) durch Erwärmen von 4 Mol.-Gew.

Anilin mit 1 Mol.-Gew. Dichloressigsäure auf dem Wasserbade und Eindampfen des entstehenden salzsauren Salzes mit Natriumacetat (OSTROMYSLENSKI, B. 40, 4978; 41, 3022; vgl. dazu HELLER, B. 41, 4266; A. 375 [1910], 282). — Farblose Krystalle (aus Toluol); färbt sich bald gelb. Schmilzt gegen 195° (H., A. 375 [1910], 284). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Wasser, Chloroform, Toluol (H., A. 375 [1910], 284). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Salzsäure im Druckrohr auf 180–200° 4,4'-Diamino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 238) (O., B. 41, 3023).

**4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylelessigsäure**  $C_{18}H_{22}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CO_2H$ . B. Aus dem entsprechenden Nitril (s. u.) durch längeres Kochen mit verd. Salzsäure (WEIL, B. 27, 1407). Durch Verseifen von 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäurediäthylester (S. 569) mittels alkoh. Kalilauge (GUYOT, MICHEL, C. r. 148, 231). — Leicht veränderlich (G., M.). — Beim Versetzen mit Bleidioxid und Essigsäure wird 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) gebildet (W.).

**Nitril**  $C_{18}H_{21}N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CN$ . B. Bei 1-tägigem Stehen einer alkoh. Lösung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit verd. Blausäure (WEIL, B. 27, 1407; D. R. P. 75334; *Frdl.* 8, 81). — Krystalle. F: 124°. Unlöslich in Wasser; schwer löslich in Alkohol; löslich in verd. Mineralsäuren; wird aus der sauren Lösung durch Natronlauge wieder gefällt. — Wird durch längeres Kochen mit verd. Mineralsäuren verseift.

**$\alpha$ -Amino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylelessigsäure**  $C_{18}H_{22}O_2N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Verseifung des Äthylesters (s. u.) mit warmer alkoholischer Natronlauge (GUYOT, C. r. 144, 1220; *Bl.* [4] 1, 942). Aus dem Amid (s. u.) durch 10-stdg. Kochen mit 20 Tln. 25%iger alkoh. Kalilauge (ALBRECHT, B. 27, 3296). — Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen und zeigt den Schmelzpunkt 170° (G.), 171° (A.); auf ein vorgewärmtes Quecksilberbad gebracht, schmilzt die Verbindung noch nicht bei 200° (G.). Unlöslich in Wasser, Alkohol und den üblichen organischen Lösungsmitteln (A.). Löst sich in Eisessig mit tiefblauer Farbe (G.; A.). — Liefert bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkal. Lösung Auramin (S. 91) (G.). Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Eisessig auf dem Wasserbade zu 4,4',4''-Tris-dimethylamino-triphenylelessigsäure (S. 548) (G., *Bl.* [4] 1, 945).

**Äthylester**  $C_{20}H_{27}O_2N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Versetzen der blauen Lösung der Chlorzinkverbindung des 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylesters (S. 630) mit verd. Ammoniak (GUYOT, C. r. 144, 1220; *Bl.* [4] 1, 936, 941). — Farblose, am Licht sich rasch gelb färbende Blättchen (aus Alkohol). F: 96–97°. Sehr leicht löslich in Alkohol, löslich in Eisessig mit blauer Farbe. — Kondensiert sich mit Dimethylanilin in essigsaurer Lösung bei 100° zu 4,4',4''-Tris-dimethylamino-triphenylelessigsäure-äthylester (S. 548) (G., C. r. 144, 1122, 1220; *Bl.* [4] 1, 942).

**Amid**  $C_{18}H_{24}ON_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei 12-stdg. Stehen von 100 g Hydrocyanauramin (s. u.) mit 1000 g kalter konzentrierter Schwefelsäure; man gießt die Lösung auf Eis und fällt die Base mit Natronlauge (ALBRECHT, B. 27, 3295). — Nadeln (aus Alkohol). F: 170°.

**Nitril, Hydrocyanauramin**  $C_{18}H_{22}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(NH_2) \cdot CN$ . B. Man versetzt die filtrierte und abgekühlte Lösung von 162 g Auramin (S. 91) in 2400 ccm 96%igem Alkohol mit der Lösung von 62 g Kaliumcyanid und läßt 12 Stdn. stehen (ALBRECHT, B. 27, 3294). — Schmilzt bei 130°, dabei in Blausäure und Auramin zerfallend; unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Ligroin, leicht in Chloroform (A.). — Mit Salzsäure und 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit entsteht eine in grünschimmernden Nadelchen krystallisierende Verbindung (A.). Geht durch Erwärmen der alkoh. Lösung mit Schwefel in rhodanwasserstoffsaures Auramin (S. 93) über (Stöck, B. 33, 320).

**4,4'-Bis-dimethylamino- $\alpha$ -anilino-diphenylelessigsäure-nitril, Hydrocyanphenylauramin**  $C_{22}H_{26}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CN) \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus salzsaurem N-Phenylauramin (S. 94) und Kaliumcyanid (Stöck, B. 33, 320). — F: 160°.

**4.4'-Bis-dimethylamino- $\alpha$ -methylanilino-diphenylessigsäure-nitril**  $C_{25}H_{25}N_4 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CN) \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_5$ . B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-methylphenylimonium-rhodanid (S. 94) und Kaliumcyanid (Stöck, B. 33, 319). — Krystalle (aus Äther). F: 99°. Geht beim Erwärmen der alkoh. Lösung mit Schwefel wieder in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzophenon-methylphenylimonium-rhodanid über.

**2. Aminoderivate der Diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{14}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 676).

**4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{16}H_{17}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 661) durch Reduktion mit  $(CH_3)_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CH_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$  Zinkstaub in alkal. Lösung (LIMPRICHT, A. 300, 237; HALLER, GUYOT, C. r. 126, 1250; Bl. [3] 25, 201). — Prismen (aus verd. Essigsäure). F: 173° (L.; H., G.). Leicht löslich in Alkohol und Essigester, schwer in Benzol (L.). — Oxydiert sich sehr leicht an der Luft (H., G.). Geht beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure (66° Bé) auf 50° fast quantitativ in 2-Dimethylamino-anthranol-(9) (S. 114) über (L., SEYLER, A. 307, 313). Gibt bei der Destillation mit Barythydrat 4-Dimethylamino-diphenylmethan (Bd. XII, S. 1323) (L., S.). —  $Ba(C_{16}H_{15}O_2N)_2$ . Prismenaggregate (aus Wasser + Alkohol) (L.).

**Methylester**  $C_{17}H_{19}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) durch Sättigen der methylalkoholischen Lösung mit Chlorwasserstoff (H., G., C. r. 126, 1250; Bl. [3] 25, 202). — Schwach bernsteingelbe Prismen (aus Petroläther). F: 62°. Leicht löslich in den meisten organischen Mitteln. Im Vakuum ohne Zersetzung destillierbar. Die Lösung in Eisessig nimmt beim Behandeln mit Bleidioxyd rotviolette Farbe an.

**4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{18}H_{21}O_2N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 662) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (H., G., C. r. 126, 1251; Bl. [3] 25, 202). — Prismen (aus Alkohol). F: 108°. Sehr leicht löslich in organischen Lösungsmitteln.

**4'-Äthylbenzylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{23}H_{23}O_2N = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus 4'-Äthylbenzylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 662) durch Reduktion mit Zinkstaub in alkal. Lösung (H., G., Bl. [3] 25, 203; Soc. St. Denis, D. R. P. 114198; C. 1900 II, 884). — Farblose, am Lichte gelblich werdende Kryställchen (aus Alkohol). F: 145°; ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (H., G.; Soc. St. Denis). — Läßt sich durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 80° und Oxydation des dabei entstehenden Anthranolderivates mit Ferrichlorid in 2-Äthylbenzylamino-anthrachinon (S. 193) überführen (H., G., Bl. [3] 25, 209; Soc. St. Denis).

**3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{16}H_{15}O_2NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 663) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SEVERIN, C. r. 130, 1405; Bl. [3] 23, 381; vgl. GRAEBE, B. 33, 2019; S., Bl. [3] 25, 499). — Nadeln (aus wasserfreiem Äther). F: 225°; löslich in allen üblichen Lösungsmitteln (S., Bl. [3] 23, 382). Geht beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66° Bé) auf 92° in 5.8-Dichlor-2-dimethylamino-anthrachinon (S. 194) über (S., C. r. 130, 1406).

**3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{18}H_{19}O_2NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 663) in Eisessig durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (S., C. r. 130, 1405). — Weiße Nadeln (aus Methylalkohol). F: 237°.

**3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{16}H_{13}O_2NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 664) mit Zinkstaub und Salzsäure (HALLER, UMBGROVE, C. r. 129, 91) in der Wärme (H., U., Bl. [3] 25, 601). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 215°. Sehr leicht löslich in Alkohol, weniger in siedendem Wasser und Äther.

**3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{18}H_{17}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 665) in Eisessig-Lösung mit Zink und Salzsäure (H., U., Bl. [3] 25, 603). — Weiße Krystalle (aus Methylalkohol). F: 148°. Löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkoholen und Essigsäure, weniger leicht in Äther.

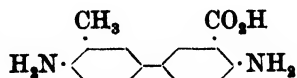
**3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure - (2)**  $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 665) mit Zink und Salzsäure (SEVERIN, C. r. 142, 1275; C. 1907 I, 1119). — Krystalle. F: 253°. — Liefert beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure von 66° Bé 5.8-Dibrom-2-dimethylamino-anthrachinon (S. 195).

**3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{19}O_2NBr_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 666) in Eisessig mit Zink und Salzsäure (SEVERIN, C. 1907 I, 1120). — Nadelchen. F: 247°.

**2' oder 3' - Nitroso - 4' - dimethylamino - diphenylmethan - carbonsäure - (2)**  $C_{16}H_{19}O_2N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(NO) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Das unter dieser Formel von LIMPRICHT (A. 300, 238) beschriebene Produkt ist nach O. FISCHER (J. pr. [2] 92 [1915], 56) ein Gemisch von 2' oder 3'-Nitro-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) mit einer anderen Verbindung gewesen.

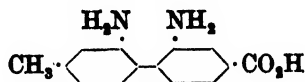
**3. Aminoderivat der 3'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{15}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 677).

**4.4' - Diamino - 3' - methyl - diphenyl - carbonsäure - (3), 3'-Methyl-benzidin-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2'-Methyl-hydrazobenzol-carbonsäure-(2) (Syst. No. 2080) durch Eintragen in starke Salzsäure und Erwärmen auf 40° (WEILER-TER MER, D. R. P. 145 063; C. 1903 II, 973). — Nadelchen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F: 183°. Löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Toluol. — Natriumsalz. Nadelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 8,7 Tle. — Bariumsalz: Blättchen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° ca. 2,5 Tle.



**4. Aminoderivat der 4'-Methyl-diphenyl-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{15}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 677).

**2,2' - Diamino - 4' - methyl - diphenyl - carbonsäure - (4)**  $C_{14}H_{14}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion der 2,2'-Dinitro-4'-methyl-diphenyl-carbonsäure-(4) mit Zinn und konz. Salzsäure (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, B. 42, 650). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 169—171°. Sehr leicht löslich in Äther, Aceton, löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, Essigsäure und Wasser; löslich in Mineralsäuren, Ammoniak und Alkalien. —  $C_{14}H_{14}O_2N_2 + 2 HCl$ . Krystalle. Schmilzt bei 280 bis 285° unter Zersetzung.



### 3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{15}H_{14}O_2$ .

**1. Aminoderivate der  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-propionsäure**  $C_{15}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 678).

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-propionsäure**  $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (F: 195—196°) (Bd. IX, S. 694) mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung; man verdampft den Alkohol, säuert mit Salzsäure an und zerlegt das ausfallende Gemisch von  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-propionsäure und ihrem Lactam (2-Oxo-3-phenyl-chinolintetrahydrid, Syst. No. 3187) durch Behandeln mit indifferenten Lösungsmitteln, die nur das Lactam lösen (BAKUNIN, G. 25 I, 180). Bei der Reduktion von 2-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (S. 544) mit Natriumamalgam in alkal. Lösung (PSCHORR, B. 29, 500). — Kanariengelber pulveriger Niederschlag. F: 147—149° (B.). Unlöslich in Wasser und Alkohol (B.). — Die freie Säure geht rasch in ihr Lactam über (P.).

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3-amino-phenyl]-propionsäure**  $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln einer Lösung von 3-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (F: 181—182°) (Bd. IX, S. 695) in wässr. Alkohol mit Natriumamalgam (BAKUNIN, G. 25 I, 181). — Pulver. Verharzt leicht. Nicht rein erhalten.

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propionsäure**  $C_{15}H_{15}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der beiden stereoisomeren 4-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäuren (Bd. IX, S. 696) in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam (BAKUNIN, G. 25, I, 183; 27 II, 40, 47). — Prismen (aus wässr. Alkohol). F: 200—201°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, Äther, Chloroform und Ligroin. —  $C_{15}H_{15}O_2N + HCl$ . Nadelchen. F: 148—149°. Sehr leicht löslich in Alkohol. —  $2C_{15}H_{15}O_2N + H_2SO_4$ . Nadelchen. Schwer löslich in Alkohol.

**$\alpha,\beta$ -Dianilino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propionsäure-nitril**  $C_{21}H_{19}N_3 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(NH \cdot C_6H_5)(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Wurde neben 6-Phenyliminobenzyl-dihydrocarvon (Bd. XII, S. 210) erhalten beim Schütteln von Carvon und  $\alpha$ -Anilino-phenyllessigsäure-nitril (S. 464) mit 50% iger Kalilauge (CLARKE, LAFWORTH, Soc. 91, 703). — Nadeln (aus Benzol). F: 210°

bis 211°. Schwer löslich in Alkohol und Chloroform. — Liefert beim Erhitzen mit alkoh. Kalilauge Kaliumcyanid und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195).

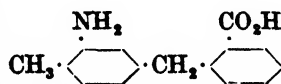
2. *Aminoderivate der  $\beta\beta$ -Diphenyl-propionsäure*  $C_{15}H_{14}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 680).

$\beta$ -Phenyl- $\beta$ -[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäure, 4-Dimethylamino-benzhydriessigsäure  $C_{17}H_{18}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Malonsäure und 4-Dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 696) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (FOSSE, C. r. 143, 915). — Schmilzt auf dem Quecksilberbade bei 184,5°. —  $AgC_{17}H_{18}O_2N$ .

$\beta\beta$ -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-propionsäure, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriessigsäure  $C_{19}H_{20}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Malonsäure und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (FOSSE, C. r. 143, 916; Bl. [3] 85, 1016). Durch Einw. von siedender 30%iger Schwefelsäure auf 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriessigsäure (S. 572) (F., C. r. 144, 644). Aus [4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriyl]-benzoylessigsäure-äthylester (S. 669) unter dem Einfluß konzentrierter alkoholischer Kalilauge, neben Benzoesäure,  $\omega$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriyl]-acetophenon (S. 124), Kohlendioxyd und Alkohol (F., C. r. 146, 1041; A. ch. [8] 18, 527). — F: 225—230° (F., C. r. 144, 644). — Salze: F., C. r. 143, 916. —  $NaC_{19}H_{20}O_2N_2$ . Krystalle. —  $KC_{19}H_{20}O_2N_2$ . Krystalle (aus Benzol + etwas Alkohol). —  $AgC_{19}H_{20}O_2N_2$ . —  $Ca(C_{19}H_{20}O_2N_2)_2$ . Krystalle. —  $Ba(C_{19}H_{20}O_2N_2)_2$ . Nadeln (aus Wasser). —  $Pb(C_{19}H_{20}O_2N_2)_2$ . Amorph.

3. *Aminoderivat der 4'-Methyl-diphenylmethan-carbonsäure - (2)*  $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 681).

3'-Amino-4'-methyl-diphenylmethan-carbonsäure - (2)  $C_{15}H_{13}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3-[3-Nitro-4-methyl-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2467) oder 3'-Nitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 760) mit Zinkstaub und Ammoniak (LIMPRICHT, A. 314, 249). — Nadeln. F: 155°. Löslich in Äther. Löst sich in Säuren und Alkalien. —  $AgC_{15}H_{13}O_2N$ . —  $Ba(C_{15}H_{13}O_2N)_2$ . Nadeln. —  $C_{15}H_{13}O_2N + HCl$ . Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol. Dissoziiert beim Kochen mit Wasser. —  $C_{15}H_{13}O_2N + HNO_3$ . Nadeln. F: 214°.



#### 4. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{16}H_{16}O_2$ .

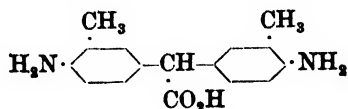
1. *Aminoderivate der  $\beta\beta$ -Diphenyl-isobuttersäure*  $C_{16}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 685).

$\beta\beta$ -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-isobuttersäure,  $\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydriyl]-propionsäure  $C_{20}H_{22}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Einw. konzentrierter alkoholischer Kalilauge auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydriyl]-acetessigsäure-methylester (S. 668), neben anderen Produkten (FOSSE, C. r. 146, 1279; A. ch. [8] 18, 427, 558). — Sintert im Capillarröhrchen bei 170° und schmilzt bei 190°; schmilzt beim Erhitzen auf dem Quecksilberbad bei 195—198° unter Zersetzung. —  $AgC_{20}H_{22}O_2N_2$ .

Äthylester  $C_{22}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . F: 103—104° (FOSSE, C. r. 146, 1278).

2. *Aminoderivat der 3,3'-Dimethyl-diphenylessigsäure*  $C_{16}H_{16}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CO_2H$ .

4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylessigsäure<sup>1)</sup>  $C_{16}H_{16}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Dichloressigsäure mit 4 Mol.-Gew. o-Toluidin auf dem Wasserbade (P. MEYER, B. 16, 925); als Nebenprodukt entsteht 7-Methyl-isatin-o-tolyimid-(3) (Syst. No. 3221) (OSTROMYSSLENSKI, B. 40, 4973). — Nadelchen (aus Alkohol). Schmilzt bei 239—240° (P. M.) unter Rotfärbung und Gasentwicklung (O., B. 40, 4975). Unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien (P. M.). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,19) im Druckrohr auf 180—200° 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 262) (O., B. 41, 3027). —  $AgC_{16}H_{16}O_2N_2 + 2 AgNO_3$ . Flocken (P. M.).



<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HELLER, A. 375, 262.



5. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_{17}H_{18}O_2$ .

1. *Aminoderivat der  $\beta,\gamma$ -Diphenyl-n-valeriansäure*  $C_{17}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

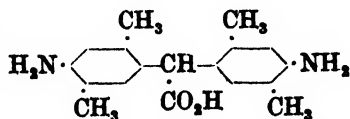
$\delta$ -Amino- $\beta,\gamma$ -diphenyl-n-valeriansäure  $C_{17}H_{18}O_2N = H_2N \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Das Hydrochlorid entsteht neben  $\beta,\gamma$ -Diphenyl-buttersäure (Bd. IX, S. 683), wenn man  $\beta,\gamma$ -Diphenyl- $\gamma$ -cyan-buttersäure (Bd. IX, S. 940) in siedendem absolutem Alkohol mit Natrium reduziert und das Reaktionsprodukt mit Salzsäure behandelt (AVERY, Mc DOLZ, *Am. Soc.* 30, 1424). —  $C_{17}H_{18}O_2N + HCl$ . Nadeln (aus verd. Essigsäure durch konz. Salzsäure gefällt). F: 256°.

2. *Aminoderivat der  $\alpha,\alpha$ -Di-p-tolyl-propionsäure*  $C_{17}H_{20}O_2 = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2C(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 687).

$\alpha,\alpha$ -Diamino- $[\alpha,\alpha$ -di-p-tolyl-propionsäure]  $C_{17}H_{20}O_2N_2$ . B. Aus  $\alpha,\alpha$ -Dinitro- $[\alpha,\alpha$ -di-p-tolyl-propionsäure] (Bd. IX, S. 688) in alkoh. Lösung mit Zinn und konz. Salzsäure (HAIRS, B. 15, 1477). — Flockiger Niederschlag. — Hydrochlorid. Nadeln (aus der wäbr. Lösung durch absol. Alkohol). —  $C_{17}H_{20}O_2N_2 + 2HCl + PtCl_2$  (bei 100°). Gelber Niederschlag. Leicht löslich in Wasser.

6. Aminoderivate der 2.5.2'.5'-Tetramethyl-diphenylelessigsäure  $C_{18}H_{20}O_2 = [(CH_3)_2C_6H_3]_2CH \cdot CO_2H$ .

4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylelessigsäure  $C_{18}H_{20}O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dichloressigsäurem Kalium und p-Xylidin beim Erwärmen mit Natriumacetat-Lösung auf dem Wasserbade (HELLER, A. 358, 369). — Krystallkörner. F: 245°. —  $C_{18}H_{20}O_2N_2 + 2HCl$ . Nadeln. —  $C_{18}H_{20}O_2N_2 + H_2SO_4$ . Nadelchen. Schwer löslich in Wasser.



4.4'-Bis-benzamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylelessigsäure  $C_{32}H_{30}O_4N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2]_2CH \cdot CO_2H$ . B. Aus 4.4'-Diamino-2.5.2'.5'-tetramethyl-diphenylelessigsäure (s. o.) in sodaalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid (H., A. 358, 371). — Nadelchen (aus Chloroform und Petroläther). F: 182—183°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig und Chloroform.

h) Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_2$ .1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_{15}H_{12}O_2$ .

1. *Aminoderivate der  $\alpha,\beta$ -Diphenyl-acrylsäure*  $C_{15}H_{12}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 691).

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{12}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Bei allmählichem Eintragen von 13,5 Tln. 2-Nitro- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (F: 195—196°) (Bd. IX, S. 694), gelöst in Ammoniak, in die siedende mit Ammoniak übersättigte Lösung von 90 Tln. Eisenvitriol in 900 Tln. Wasser (PSCHORR, B. 29, 498).

Existiert in zwei Formen, einer gelben und einer farblosen (P.). Die gelbe Form krystallisiert (aus Toluol) in Stäbchen, schmilzt bei 185—186°, löst sich in 500 Tln. heißem Wasser, in 70 Tln. Äther und in 40 Tln. heißem Toluol, ist in Alkohol leicht löslich, in heißem Benzol schwer löslich und in Ligroin fast unlöslich (P.). Sie geht beim Umkrystallisieren aus Wasser, wie auch bei längerem Stehen mit Wasser am Licht in die farblose Form über (P.). — Die farblose Form krystallisiert (aus Wasser) in Blättchen, ist in organischen Lösungsmitteln schwerer löslich als die gelbe Form; sie löst sich in 250 Tln. Äther (P.). Sie geht bei ca. 150° in die gelbe Form über und zeigt daher den gleichen Schmelzpunkt wie diese (P.).

2-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in alkal. Lösung das Natriumsalz der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-propionsäure (S. 542) (P.). Läßt sich diazotieren; die erhaltene Diazoniumsalzlösung gibt beim Eintragen von Kupferpaste (P.) oder beim Erwärmen auf 75° (P., SCHÖTTER, B. 35, 2726) Phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. IX, S. 707). — Hydrochlorid. F: 218° (Zers.) (P.). — Chloroplatinat. Orangefarbene Blättchen. F: 220° (P.).

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] beschreiben STRÖMBER, PRIGGE, A. 409, 27 eine stereoisomere 2-Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure bzw. Derivate derselben (vgl. S. 2, A. 409, 18).

**$\alpha$ -[4-Brom-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -[4-brom-phenyl]-zimtsäure**  $C_{15}H_{13}O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion der 2-Nitro- $\alpha$ -[4-brom-phenyl]-zimtsäure (Bd. IX, S. 697) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, *B.* 39, 3117).

Existiert in zwei Formen, einer gelben und einer farblosen. Die gelbe Form wird aus der ursprünglichen ammoniakalischen Reaktionslösung durch schwaches Ansäuern gefällt; sie entsteht ferner aus der farblosen Form durch Lösen in warmem Aceton und Versetzen der abgekühlten Lösung mit Wasser. Sie krystallisiert in Nadeln und schmilzt bei 213°. Die farblose Form entsteht aus der gelben durch Verreiben oder durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser. Sie krystallisiert in Nadeln, schmilzt bei 222–223° und färbt sich während des Erhitzens.

2-Amino- $\alpha$ -[4-brom-phenyl]-zimtsäure liefert beim Erhitzen mit 10 Tln. Acetanhydrid und wenig konzentrierter Schwefelsäure 3-[4-Brom-phenyl]-carbostyryl (Syst. No. 3118). Läßt sich diazotieren; das Diazoniumsalz gibt beim Erwärmen der wäßr. Lösung 6-Brom-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. IX, S. 707). — Hydrochlorid. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Schwer löslich in Wasser.

**$\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]- $\beta$ -[2-acetamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 2-Acetamino- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril**  $C_{17}H_{13}O_3N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . *B.* Durch Zufügen von 10%iger Natriumalkoholatlösung zur alkoh. Lösung von 2-Acetamino-benzaldehyd (S. 26) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) (P., *B.* 31, 1291). — Gelbe Nadelchen (aus Alkohol). *F*: 214–215° (korr.). Löslich in ca. 320 Tln. heißem Alkohol, leicht löslich in heißem Aceton, Essigester und Eisessig, schwer in Toluol, Chloroform und Äther, unlöslich in Wasser und Ligroin. — Liefert beim Versetzen mit Alkohol und Natronlauge unter Umlagerung 2-Acetamino-3-[4-nitro-phenyl]-chinolin (Syst. No. 3400). — Hydrochlorid. Nadeln (aus konz. Salzsäure). Wird beim Trocknen oder Zufügen von Wasser dissoziiert.

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-diäthylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Diäthylamino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril**  $C_{19}H_{20}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 31) mit Benzylcyanid (Bd. IX, S. 441) in Alkohol in Gegenwart von wenig Alkali (SACHS, MICHAELIS, *B.* 39, 2169). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 97°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Aceton, Eisessig, Benzol, schwer in Petroläther, unlöslich in Wasser.

**$\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]- $\beta$ -[4-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Dimethylamino- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril**  $C_{17}H_{16}O_2N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-benzaldehyd und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Alkali (SACHS, LEWIN, *B.* 35, 3578). — Purpurrote Nadeln (aus Eisessig). *F*: 245°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Essigester, schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

**$\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]- $\beta$ -[4-diäthylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Diäthylamino- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril**  $C_{19}H_{20}O_3N_3 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 36) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in Alkohol mit wenig Alkali (SACHS, MICHAELIS, *B.* 39, 2169). — Dunkelrote Nadeln (aus Eisessig). *F*: 206°. Schwer löslich in Alkohol, Äther, Ligroin, leicht in Essigester, Aceton, Chloroform und Benzol.

**$\beta$ -Amino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-acrylsäure-nitril,  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure-nitril**  $C_{15}H_{13}N_2 = C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propionsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. X, S. 755.

**$\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-acrylsäure-nitril**  $C_{15}H_{11}N_2Cl = C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_4Cl) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-propionsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ , Bd. X, S. 755.

**$\alpha,\beta$ -Bis-[3-amino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 3-Amino- $\alpha$ -[3-amino-phenyl]-zimtsäure-nitril**  $C_{15}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$ . *B.* Durch Lösen von 3-Nitro- $\alpha$ -[3-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) in wenig Eisessig, Zufügen der 10-fachen Menge konz. Salzsäure, Erwärmen und Eintragen von Zinn bis zur Lösung (FREUND, *B.* 34, 3106). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). *F*: 145–146°.

**$\beta$ -[3-Amino-phenyl]- $\alpha$ -[4-amino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 3-Amino- $\alpha$ -[4-amino-phenyl]-zimtsäure-nitril**  $C_{15}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$ . *B.* Aus 3-Nitro- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) in Eisessig-Lösung durch Versetzen mit der zehnfachen Menge konz. Salzsäure und Eintragen von Zinn in der Wärme bis zur Lösung (FR., *B.* 34, 3107). — Nadeln (aus wenig Alkohol). *F*: 108–110°.

$\alpha,\beta$ -Bis-[4-amino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 4-Amino- $\alpha$ -[4-amino-phenyl]-zimtsäure-nitril  $C_{12}H_{13}N_3 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$ . B. Durch 1-stdg. Erwärmen von 4-Nitro- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril (Bd. IX, S. 698) mit der 10-fachen Menge Salzsäure und überschüssigem Zinn (Fr., B. 34, 3106). — Rotbraune Nadelchen (aus Alkohol). F: 188°.

$\alpha$ -[4-Nitro-phenyl]- $\beta$ -[2,4-bis-dimethylamino-phenyl]-acrylsäure-nitril, 2,4-Bis-dimethylamino- $\alpha$ -[4-nitro-phenyl]-zimtsäure-nitril  $C_{19}H_{20}O_2N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NO_2) \cdot CN$ . B. Aus 2,4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) und 4-Nitro-benzylcyanid (Bd. IX, S. 456) in siedendem Alkohol in Gegenwart von Natronlauge (SACHS, APPENZELER, B. 41, 102). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 170°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, siedendem Alkohol, sehr wenig in Petroläther, Äther, Ligroin, unlöslich in Wasser; leicht löslich in verd. Säuren mit gelbroter Farbe.

2. *Aminoderivat der Stilben-carbonsäure-(2)*  $C_{15}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 698).

$\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -amino-stilben-carbonsäure-(2)  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot C(NO_2) : C(NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\alpha'$ -Nitro- $\alpha$ -imino-dibenzyl-carbonsäure-(2)  $C_6H_5 \cdot CH(NO_2) \cdot C(:NH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 757.

3. *Aminoderivate der Stilben-carbonsäure-(4)*  $C_{15}H_{13}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 699).

2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)  $C_{15}H_{13}O_2N = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Nitro-stilben-carbonsäure-(4) (Bd. IX, S. 699) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (ULLMANN, GSCHWIND, B. 41, 2295). — Gelbes Krystallpulver (aus Xylol + Ligroin). F: 197—198°. Leicht löslich in Alkohol, Essigsäure, Äther, schwer in Benzol. Die Lösungen fluorescieren blaugrün.

2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Amino-4-cyan-stilben  $C_{15}H_{11}N_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CN$ . B. Aus 2-Nitro-4-cyan-stilben (Bd. IX, S. 699) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in Gegenwart von etwas Alkohol (U., G., B. 41, 2294). — Gelbe Krystallkörner (aus Alkohol + Ligroin). F: 123°. Leicht löslich in Benzol, Essigsäure und Äther mit blaugrüner Fluoreszenz.

2-Acetamino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril, 2-Acetamino-4-cyan-stilben  $C_{17}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Durch kurzes Erhitzen von 2-Amino-stilben-carbonsäure-(4)-nitril (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (U., G., B. 41, 2295). — Nadeln. F: 220°. Leicht löslich in Alkohol und siedender Essigsäure, schwer in Äther und Benzol.

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_2$ .

1. *Aminoderivate der  $\alpha,\gamma$ -Diphenyl-crotonsäure*  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-crotonsäure-nitril  $C_{16}H_{14}N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha,\gamma$ -diphenyl-buttersäure-nitril  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. X, S. 762.

$\beta$ -Amino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-crotonsäure-nitril  $C_{16}H_{13}N_2Cl = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_4Cl) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -[4-chlor-phenyl]-buttersäure-nitril  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CH(C_6H_4Cl) \cdot CN$ , Bd. X, S. 762.

2. *Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -o-tolyl-acrylsäure*  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 700).

$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -o-tolyl-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -o-tolyl-zimtsäure  $C_{16}H_{14}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro- $\alpha$ -o-tolyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 700) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3110).

Existiert in zwei Formen, einer gelben und einer farblosen. Die gelbe Form wird aus der ursprünglichen ammoniakalischen Lösung durch vorsichtiges Ansäuern gefällt; sie entsteht ferner aus der farblosen Form in Berührung mit saurem Wasser oder beim Erhitzen auf ca. 170°. Sie krystallisiert aus Alkohol in Prismen und schmilzt bei 225° (korr.). Die farblose Form entsteht aus der gelben durch Ansäuern der wässrig-ammoniakalischen Lösung in der Kälte. Sie geht in Berührung mit saurem Wasser, sowie beim Erhitzen auf ca. 170° in die gelbe Form über und zeigt daher den gleichen Schmelzpunkt wie diese.

2-Amino- $\alpha$ -o-tolyl-zimtsäure läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Behandeln mit Kupferpulver 1-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. IX, S. 708).

3. *Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -p-tolyl-acrylsäure*  $C_{16}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 700).

$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -p-tolyl-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -p-tolyl-zimtsäure  $C_{16}H_{14}O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro- $\alpha$ -p-tolyl-zimtsäure (Bd. IX, S. 700) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3112). — Farblose Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 206° (korr.). Läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Behandeln mit Kupferpulver 3-Methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. IX, S. 708).

4. *Aminoderivat der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -o-tolyl-acrylsäure*  $C_{16}H_{14}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -o-tolyl-acrylsäure-nitril  $C_{16}H_{14}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -phenyl- $\beta$ -o-tolyl-propionsäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : (NH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. X, S. 765.

### 3. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_{18}H_{18}O_2$ .

1. *Aminoderivat der  $\alpha$ - $\gamma$ -Di-o-tolyl-crotonsäure*  $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ - $\gamma$ -di-o-tolyl-crotonsäure-nitril  $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ - $\gamma$ -di-o-tolyl-buttersäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ , Bd. X, S. 771.

2. *Aminoderivat der  $\alpha$ - $\gamma$ -Di-m-tolyl-crotonsäure*  $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ - $\gamma$ -di-m-tolyl-crotonsäure-nitril  $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ - $\gamma$ -di-m-tolyl-buttersäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ , Bd. X, S. 771.

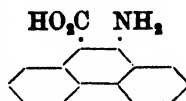
3. *Aminoderivat der  $\alpha$ - $\gamma$ -Di-p-tolyl-crotonsäure*  $C_{18}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ - $\gamma$ -di-p-tolyl-crotonsäure-nitril  $C_{18}H_{18}N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ - $\gamma$ -di-p-tolyl-buttersäure-nitril  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ , Bd. X, S. 772.

### i) Aminoderivate der Monocarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Phenanthren-carbonsäure-(9)*  $C_{15}H_{10}O_2 = C_{14}H_9 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 707).

10-Amino-phenanthren-carbonsäure-(9), Phenanthranilsäure  $C_{15}H_{11}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JAFF, KNOX, Soc. 87, 682. — B. Aus dem zugehörigen Lactam  $C_{15}H_9ON$  (Syst. No. 3189) durch Erhitzen mit Sodalösung (JAFF, MILLER, Soc. 51, 37). — Die freie Säure ist nicht erhältlich; beim Ansäuern der Lösung des Natriumsalzes wird das Lactam  $C_{15}H_9ON$  gefällt (J., M.). Erhitzt man das Natriumsalz der Phenanthranilsäure



mit Äthyljodid in absol. Alkohol, so bildet sich die Verbindung  $C_{14}H_9 \begin{matrix} C \cdot O \cdot C_2H_5 \\ \diagup \quad \diagdown \\ N \end{matrix}$  (Syst. No.

3119) (J., K., Soc. 87, 699). —  $NaC_{15}H_{10}O_2N + 4H_2O$ . Tafeln (J. M., Soc. 51, 37). —  $Ba(C_{15}H_{10}O_2N)_2 + 7H_2O$ . Krystalle (J., M., Soc. 51, 37).

Äthylester  $C_{17}H_{15}O_2N = C_{14}H_9(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem nadelförmigen Diphenylweinsäuredinitril (Bd. X, S. 570) durch Hydrolyse mit alkoh. Salzsäure (JAFF, KNOX, Soc. 87, 694). — Nadeln (aus Benzol). Schmilzt bei 185° unter Zersetzung zu einer roten Flüssigkeit, die dann wieder erstarrt; die erstarrte Schmelze schmilzt noch nicht bis 290°.

2. *Aminoderivat der  $\alpha\delta$ -Diphenyl- $\alpha$ - $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure*  $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 708).

$\alpha\delta$ -Bis-[4-amino-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure-nitril,  $\alpha\delta$ -Bis-[4-amino-phenyl]- $\alpha$ -cyan- $\alpha$ - $\gamma$ -butadien,  $\alpha$ -[4-Amino-phenyl]- $\beta$ -[4-amino-styryl]-acrylsäure-nitril  $C_{17}H_{14}N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot CN$ . B. Durch 2-stdg. Erwärmen von 5 g  $\alpha\delta$ -Bis-[4-nitro-phenyl]- $\alpha$ - $\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure-nitril (Bd. IX, S. 709) mit 20 g Schwefelnatrium und 20 g Wasser auf dem Wasserbade und darauffolgendes  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen über freier Flamme (FREUND, B. 34, 3109). — Braungelbe krystallinische Masse (aus Alkohol). F: 196°.

k) Aminoderivat einer Monocarbonsäure  $C_nH_{2n-22}O_2$ .

$\beta$ -[4-Dimethylamino-phenyl]- $\beta$ -[ $\alpha$ -naphthyl]-propionsäure  $C_{21}H_{21}O_2N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_7) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Malonsäure und [4-Dimethylamino-phenyl]- $\alpha$ -naphthylcarbinol (Bd. XIII, S. 732) unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd (FOSSE, *C. r.* 143, 916; *Bl.* [3] 35, 1016). — F: 183°. —  $AgC_{21}H_{20}O_2N$ . —  $Ca(C_{21}H_{20}O_2N)_2$ . —  $Pb(C_{21}H_{20}O_2N)_2$ .

l) Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_2$ .1. Aminoderivate der Monocarbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_2$ .

1. *Aminoderivate der Triphenylelessigsäure*  $C_{20}H_{16}O_2 = (C_6H_5)_3C \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 712).

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylelessigsäure-äthylester  $C_{25}H_{30}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Kondensation von Phenylglyoxylsäure-äthylester (Bd. X, S. 657) mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid; man zersetzt das Reaktionsprodukt durch Eis (HALLER, GUYOT, *C. r.* 144, 947, 949). — Farblose Blättchen. F: 98°. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 110° in das schwefelsaure Farbsalz des 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 745) über.

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylelessigsäure-nitril (Malachitgrünleukocyanid)  $C_{24}H_{28}N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf die Lösung eines Farbsalzes des 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinols in der Kälte (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 307). — Farblose Krystalle (aus Benzol-Essigester), die sich an der Luft schwach grün färben. Schmilzt unter Zersetzung bei 176°. In Wasser und Ligroin unlöslich, in Alkohol schwer, in Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich.

4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylelessigsäure-nitril (Brillantgrünleukocyanid)  $C_{28}H_{36}N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot CN$ . B. Bei der Einw. von Kaliumcyanid auf die Lösung eines Farbsalzes des 4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 746) in der Kälte (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 307). — Weiße Krystalle (aus Benzol-Essigester), die sich nach einiger Zeit grünlich färben. F: 160°. —  $C_{28}H_{36}N_2 + 2HCl$ . Fast farblose Krystalle, die an der Luft leicht grünlich werden. In kaltem Wasser mit saurer Reaktion und schwach grüner Farbe löslich.

4.4'.4''-Triamino-triphenylelessigsäure-nitril (Parafuchsinleukocyanid, Hydrocyanpararosanilin)  $C_{30}H_{24}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot CN$ . B. Beim Erwärmen einer alkoh. Lösung von Parafuchsin  $C_{19}H_{18}N_2Cl$  (Bd. XIII, S. 752) mit Kaliumcyanid (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* 194, 274; vgl. FORTELLI, *B.* 28, 1705; HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 287, 305; GERLINGER, *B.* 37, 3962; W. J. MÜLLER, *B.* 43 [1910], 2612). — Farblose Prismen (aus Alkohol). Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen; schwer löslich in heißem Alkohol (E. Fl., O. Fl.), unlöslich in Wasser (E. Fl., JENNINGS, *B.* 26, 2222). Ist gegen Alkalien beständig (E. Fl., JEN.). Elektrische Leitfähigkeit des Tris-hydrochlorids: MIOLATI, *B.* 28, 1698. — Das Tris-hydrochlorid zerfällt bei 180—190° ziemlich glatt in Chlorwasserstoff, Blausäure und Parafuchsin  $C_{19}H_{18}N_2Cl$  (E. Fl., O. Fl.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in eine salzsaure alkoh. Lösung entsteht  $\alpha$ -Cyan-triphenylmethan-tris-diazoniumchlorid-(4.4'.4'') (Syst. No. 2201) (E. Fl., O. Fl.), dessen Lösung durch Behandeln mit Kupferpulver Triphenylelessigsäure-nitril (Bd. IX, S. 714) liefert (E. Fl., JEN.).

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylelessigsäure  $C_{30}H_{24}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen  $\alpha$ -Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylelessigsäure (S. 540) und Dimethylanilin in Eisessig auf dem Wasserbade (GUYOT, *Bl.* [4] 1, 945). — Weiße, an der Luft sehr wenig beständige Blättchen. Schmilzt gegen 195° unter Zersetzung. Sehr schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Schwefelsäure bereits bei 60° in CO und das schwefelsaure Farbsalz des 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 755) gespalten.

Äthylester  $C_{32}H_{28}O_2N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man versetzt ein Gemisch von 6 g Oxalsäure-diäthylester und 70 ccm Dimethylanilin mit einer Lösung von 30 g Aluminiumchlorid in 80 g Äther; man zerlegt das Reaktionsprodukt mit Eis (GUYOT, *C. r.* 144, 1051, 1122; *Bl.* [4] 1, 934, 944). Entsteht auch, neben 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester (S. 652), bei der Kondensation von Äthoxalylchlorid (Bd. II, S. 541) mit Dimethylanilin bei 100° (G., *C. r.* 144, 1122; *Bl.* [4] 1, 944). Entsteht ferner bei der Kondensation von  $\alpha$ -Amino-4.4'-bis-dimethylamino-diphenylelessigsäure-äthylester (S. 540) oder von 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylester (S. 630) mit

Dimethylanilin in essigsaurer Lösung bei 100° (G., *C. r.* 144, 1122, 1220; *Bl.* [4] 1, 942) oder bei der Kondensation von 4-Dimethylamino-phenylglyoxyssäure-äthylester mit Dimethylanilin in Gegenwart von  $\text{POCl}_3$  oder  $\text{AlCl}_3$  (G., *C. r.* 144, 1122; *Bl.* [4] 1, 943). — Farblose Krystalle (aus siedendem Alkohol). F: 176°. Leicht löslich in Benzol und dessen Homologen, schwer in kaltem Alkohol, Äther und Ligroin. — Zerfällt beim Erhitzen der konzentriert-schwefelsauren Lösung auf 140° in CO und das schwefelsaure Farbsalz des 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinols (Bd. XIII, S. 755).

Nitril (Krystallviolett-leukocyanid)  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_3\text{C} \cdot \text{CN}$ . B. Beim Behandeln einer Farbsalzlösung des 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinols mit überschüssiger Kaliumcyanidlösung in der Kälte (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 306). — Farblose Würfel (aus Dichloräthylen). F: 294—295° (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3494). Färbt sich am Licht schwach violett (H., O.). Löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin (H., O.). — Siedende Natronlauge ist ohne Einwirkung (H., O.). Läßt sich nicht zur entsprechenden Carbonsäure verseifen (H., O.). —  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4 + 3 \text{HCl}$ . Farblose Krystalle. In Wasser mit saurer Reaktion löslich (H., O.). —  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4 + 3 \text{HI} + \text{I}_2$ . Dunkelbraune Krystalle (aus Alkohol). F: 183—184° (H., O.). —  $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4 + 3 \text{HgCl}_2$ . Weiße Flocken. In verd. Säuren leicht löslich (H., O.).

2. *Aminoderivate der Triphenylmethan-carbonsäure - (2)*  $\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_2 = (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Bd. IX, S. 714).

4.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(2), Dimethylanilin-phthalin  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Behandeln von 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2) \\ \text{CO} \end{smallmatrix} \text{O}$  (Syst. No. 2643) mit Zinkstaub und Salzsäure (O. FISCHER, *A.* 206, 101; HALLER, GUYOT, *C. r.* 119, 207; *Bl.* [3] 25, 317). Neben 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2643) bei der Kondensation von Dimethylanilin mit o-Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) in Gegenwart von Kondensationsmitteln ( $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$  usw.) (EBERT, *Ch. Z.* 19, 2039; vgl. GILLIARD, MONNET & CARTIER, *D. R. P.* 98863; *Frdl.* 5, 214). — Weiße Krystalle oder Blättchen (aus Alkohol). Färbt sich beim Aufbewahren schwach gelblich (O. Fr., *A.* 206, 102). F: 194° bis 195° (E.), ca. 200° (O. Fr., *A.* 206, 102). Leicht löslich in Äther und Benzol, schwer in Ligroin, ziemlich schwer in Alkohol, fast unlöslich in Wasser; löslich in verd. Alkalien und Säuren, in warmer konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe (O. Fr., *A.* 206, 101, 102). — Geht durch Oxydation wieder in 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid über (H., G., *C. r.* 119, 207; *Bl.* [3] 25, 318). Liefert beim Erhitzen mit trockenem Bariumhydroxyd 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 275) (empfindliche Reaktion) (O. Fr., *A.* 206, 102; E.). Geht bei Behandlung mit Phosphoroxychlorid in Dimethylanilinderivatslösung (H., G., *C. r.* 125, 286; *Bl.* [3] 25, 319) oder besser durch 9-stdg. Erhitzen mit  $1\frac{1}{2}$  Tln. Essigsäureanhydrid auf 100° (G., H., *A. ch.* [8] 19, 319) unter Wasserabspaltung und Umlagerung in dimeres 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan (s. bei 2.5-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan  $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2) \\ \text{C}(\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2) \end{smallmatrix} \text{O}$ ; Syst. No. 2641) über. — Pikrat  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{N}_3$ . Hellgelber Niederschlag (O. Fr., *B.* 10, 953). — Zinkchloriddoppelsalz. Weiße Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H., G., *Bl.* [3] 25, 317). —  $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2 + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Fast farblos (O. Fr., *B.* 10, 953).

Methylester  $\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}_2 = [(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ . B. Beim Sättigen einer methylalkoholischen Lösung der 4.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-carbonsäure-(2) mit Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *C. r.* 119, 207; *Bl.* [3] 25, 318). — Weiße Krystalle. Wenig löslich in Alkohol und Äther, leichter in Chloroform, besonders in der Wärme. — Liefert bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff. — Zinkchloriddoppelsalz. Weiße Prismen (aus alkoh. Lösung).

## 2. Aminoderivate der Monocarbonsäuren $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2$ .

1. *Aminoderivate der  $\alpha,\alpha,\beta$ -Triphenyl-propionsäure*  $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Bd. IX, S. 715).

$\beta$ -Anilino- $\alpha,\alpha,\beta$ -triphenyl-propionsäure  $\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei längerem Kochen des Lactams der  $\beta$ -Anilino- $\alpha,\alpha,\beta$ -triphenyl-propionsäure  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C} = \text{CO}$

(Syst. No. 3191) [erhältlich aus Diphenylketen (Bd. VII, S. 471) und  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  Benzalanilin] mit konzentrierter wäßrig-alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler (STAUDINGER, *B.* 40, 1147; *A.* 356, 97). — Prismen (aus Methylalkohol + Wasser). F: 122—123°. Leicht löslich, außer in Ligroin und Wasser. — Zerfällt beim Schmelzen oder beim Kochen mit Wasser in Diphenylessigsäure und Benzalanilin. —  $\text{NaC}_{27}\text{H}_{22}\text{O}_2\text{N}$ . Blättchen. Löslich



in alkoholhaltigem Äther, unlöslich in Äther und Benzol. —  $AgC_{27}H_{22}O_2N$ . Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol.

**Methylester**  $C_{25}H_{20}O_2N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei mehrtägigem Stehen einer Lösung von 10 g des Silbersalzes der  $\beta$ -Anilino- $\alpha,\beta$ -triphenyl-propionsäure in 50 ccm Äther mit 5 g Methyljodid (Str., *A.* 356, 99). — Scheidet sich aus Äther in Krystallen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystalläther aus, die bei 86—88° sintern oder schmelzen. Scheidet sich aus Methylalkohol oder Petroläther in Krystallen aus, die bei 127,5—128° unter Zerfall in Diphenylelessigsäuremethylester und Benzanilin schmelzen.

2. **Aminoderivate der 3-Methyl-triphenylelessigsäure**  $C_{21}H_{18}O_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$ .

**4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylelessigsäure-nitril** (Fuchsinleukocyanid, Hydrocyanrosanilin)  $C_{21}H_{16}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot NH_2 \cdot CN$ . *B.* Beim Erwärmen der alkoh. Lösung eines Rosanilinfarbsalzes (Bd. XIII, S. 763) mit Kaliumcyanid (H. MÜLLER, *Z.* 1866, 2). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich am Licht oberflächlich rosenrot (M.). — Gibt unter gewöhnlichen Umständen weder die Reaktionen des Rosanilins noch des Cyanwasserstoffs (M.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die salzsaure alkoholische Lösung entsteht 3-Methyl- $\alpha$ -cyan-triphenylmethan-tris-diazoniumchlorid-(4.4'.4'') (Syst. No. 2201) (E. FISCHER, O. FISCHER, *A.* 194, 275, 280). Liefert bei mehrstündigem Kochen mit 4-Nitro-benzaldehyd in Alkohol 4.4'.4''-Tris-[4-nitro-benzalamino]-3-methyl-triphenylelessigsäure-nitril (s. u.) (WEIL, *B.* 28, 209). —  $C_{21}H_{16}N_4 + HCl$ . Krystalle. Monoklin prismatisch (v. LANG; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 299). Leicht löslich in Alkohol (M.).

**4.4'.4''-Tris - [4 - nitro - benzalamino] - 3 - methyl - triphenylelessigsäure - nitril**  $C_{23}H_{14}O_7N_7 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot N : CH \cdot C_6H_4 \cdot NO_2 \cdot CN$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 3 g 4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylelessigsäure-nitril mit 5 g 4-Nitro-benzaldehyd (WEIL, *B.* 28, 209). — Gelbes Krystallpulver (aus Chloroform + Alkohol). F: 144—145°.

## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren.

### a) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$ .

1. **Aminoderivat der Cyclopentan-dicarbonsäure-(1.2)**  $C_7H_{10}O_4 = C_5H_8(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 728).

**3 oder 4 - Dimethylamino - cyclopentan - dicarbonsäure - (1.2)**  $C_9H_{16}O_4N =$   

$$H_2C \begin{array}{c} \text{CH}[N(CH_3)_2] \cdot CH \cdot CO_2H \\ \text{CH}_2 \text{---} CH \cdot CO_2H \end{array} \text{ oder } (CH_3)_2N \cdot HC \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \\ CH_2 \cdot CH \cdot CO_2H \end{array}$$
*B.* Aus dem Jodmethylat des N-Methyl-hexahydrocinchomeronsäure-diäthylesters (Syst. No. 3274) durch Kochen mit Bariumhydroxyd in wäbr. Alkohol (SKRAUP, PICCOLI, *M.* 23, 277). — Täfelchen (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich bei 245° braun, schmilzt bei 263° unter Zersetzung, rasch erhitzt bei 273°. — Wird in wäbr. Lösung von  $KMnO_4$  nicht verändert. Beim Schmelzen mit Kali entsteht Butan- $\alpha,\beta,\gamma$ -tricarbonsäure (Bd. II, S. 821). —  $C_9H_{16}O_4N + HCl + AuCl_3$ . Nadeln. F: 195° (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser. —  $2 C_9H_{16}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Tafeln (aus Wasser). Färbt sich bei 230° braun, sintert bei 235°, schmilzt bei 239° unter Gasentwicklung. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

### 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_8H_{12}O_4$ .

1. **Aminoderivate der Cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4)**  $C_8H_{12}O_4 = C_6H_{10}(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 733).

**1.4-Diamino-cyclohexan-dicarbonsäure-(1.4), 1.4-Diamino-hexahydroterephthalsäure**  $C_8H_{14}O_4N_2 =$   

$$\begin{array}{c} H_2N \\ HO \cdot C < \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot CH_2 \end{array} < \begin{array}{c} NH \\ CO_2H \end{array} \end{array}$$
*B.* Das Dinitril entsteht aus Cyclohexandion-(1.4) (Bd. VII, S. 556) mit Kaliumcyanid und Ammoniumchlorid in Wasser; man verseift es durch Eintragen in kalte konzentrierte Schwefelsäure, 2-tägiges Stehenlassen des Gemisches und Erwärmen auf dem Wasserbad (ZELINSKY, SCHLESINGER, *B.* 40, 2888). — Krystallpulver. Verändert sich nicht beim Erhitzen auf 295°. Unlöslich in Wasser

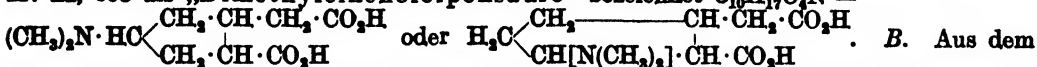
und organischen neutralen Lösungsmitteln, fast unlöslich in Eisessig; leicht löslich in Mineralsäuren, Alkalilauge und wäsr. Ammoniak. — Hydrochlorid. Krystallinisch. —  $C_6H_{14}O_4N_2 + H_2SO_4$ . Nadeln (aus verd. Schwefelsäure). Schmilzt noch nicht bei  $285^\circ$ ; leicht löslich in Säuren; wird von Wasser teilweise gelöst, teilweise hydrolytisch gespalten.

Dinitril, 1.4-Diamino-1.4-dicyan-cyclohexan  $C_6H_{12}N_4 = (H_2N)_2C_6H_8(CN)_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Schuppen. Zersetzt sich bei  $193^\circ$ ; löslich in Wasser unter Zersetzung, fast unlöslich in organischen Lösungsmitteln (Zk., Sch., B. 40, 2888).

## 2. Aminoderivate der Cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2)

$C_5H_{12}O_4 = C_5H_9(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

4 oder 5-Dimethylamino-cyclopentan-carbonsäure-(1)-essigsäure-(2), von SKRAUP, M. 21, 893 als „Dimethylcincholoiponsäure“ bezeichnet  $C_{10}H_{17}O_4N =$



Jodmethylat des N-Methyl-cincholoiponsäure-diäthylesters (Syst. No. 3274) in warmem wäsr. Alkohol bei langsamem Eintragen von Kalilauge (Sk.). — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei  $240^\circ$ , schmilzt bei  $286-287^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in 50%igem Alkohol, unlöslich in absol. Alkohol. — Beständig gegen Oxydationsmittel. —  $C_{10}H_{17}O_4N + HBr$ . Prismen. F:  $271^\circ$  (Gasentwicklung). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Bromwasserstoffsäure. —  $C_{10}H_{17}O_4N + HCl + AuCl_3$ . Hellgelbe Blättchen. Sintert bei ca.  $192^\circ$ , schmilzt bei  $201-202^\circ$  unter schwacher Gasentwicklung. Schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser.

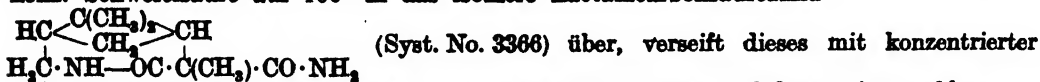
Diäthylester  $C_{14}H_{25}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_5H_7(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Jodmethylat des N-Methyl-cincholoiponsäure-diäthylesters durch konz. Kalilauge bei ca.  $60^\circ$  (Sk., M. 21, 890). — Schwach aminartig riechende Flüssigkeit.  $Kp_{16}$ :  $167-168^\circ$ . Schwer löslich in Wasser. — Unbeständig gegen  $KMnO_4$ . —  $2 C_{14}H_{25}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Blättchen (aus Wasser). F:  $211-212^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

Hydroxymethylat des Diäthylesters  $C_{15}H_{29}O_5N = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_5H_7(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Das Jodid entsteht durch Einw. von Methyljodid auf den Diäthylester (s. o.) (Sk., M. 21, 897). —  $C_{15}H_{29}O_5N \cdot Cl + AuCl_3$ . Gelbe Blättchen (aus heißem Alkohol durch heißes Wasser). F:  $196^\circ$ . Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser, sehr leicht in Alkohol. —  $2 C_{15}H_{29}O_5N \cdot Cl + PtCl_4$ . Orangefarbene Tafeln. F:  $220-222^\circ$  (Aufschäumen). Sehr wenig löslich in kaltem, ziemlich leicht in heißem Wasser.

## 3. Aminoderivate der 1.1.2-Trimethyl-cyclobutan- $\alpha$ -isobornsteinsäure-(4)

$C_{11}H_{18}O_4 = (CH_3)_3C_4H_4 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ .

2<sup>1</sup>-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan- $\alpha$ -isobornsteinsäure-(4)  $C_{11}H_{19}O_4N =$   
 $H_2N \cdot CH_2 \cdot HC \begin{array}{l} \diagup C(CH_3)_2 \diagdown \\ \diagdown CH_2 \diagup \end{array} CH \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl. GODDEN, Soc. 93, 1171. — B. Man führt Oximino-pinan-carbonsäure-amid (Bd. X, S. 641) durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf  $100^\circ$  in das isomere Lactamcarbonsäureamid



wässriger Natronlauge zur Lactamcarbonsäure und erhitzt diese mit Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $110-120^\circ$  (TILDEN, BURROWS, Soc. 87, 348; TILDEN, BLYTHER, Soc. 89, 1564). — Farblose Prismen (aus Wasser oder verd. Alkohol). F:  $273^\circ$  (Zers.); ziemlich schwer löslich in Wasser (T., Bl.). — Spaltet beim Schmelzen 1 Mol.  $CO_2$  ab (GODDEN, Soc. 93, 1172). Gibt beim Erhitzen mit Glycin oder Asparaginsäure Kondensationsprodukte (s. u.) (G.). —  $Cu_{11}H_{17}O_4N + 4 H_2O$ . Blaue Prismen; unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther, löslich in Eisessig mit grüner Farbe; wird beim Erhitzen unter Wasserabgabe violett, verliert bei  $150^\circ$   $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, kann aber ohne Zersetzung wasserfrei erhalten werden (T., Bl.). —  $C_{11}H_{19}O_4N + HCl$ . Prismen oder Platten (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei ca.  $236^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser (T., Bl.). —  $C_{11}H_{19}O_4N + HNO_3$ . Nadeln; F: ca.  $195^\circ$  (Zers.); sehr leicht löslich in Wasser (T., Bl.). — Saures Oxalat  $C_{11}H_{19}O_4N + H_2C_2O_4 + H_2O$ . Prismen (aus Wasser). F:  $279^\circ$  (T., Bl.).

Verbindung  $C_{15}H_{25}O_5N_2$ . B. Man erhitzt 5 g des Hydrochlorids der 2<sup>1</sup>-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan- $\alpha$ -isobornsteinsäure-(4) (s. o.) und 1,4 g Glycin mit 30 ccm Alkohol im geschlossenen Rohr 4 Stdn. auf  $110-120^\circ$  (GODDEN, Soc. 93, 1172). — Farblose Nadeln (aus Wasser). F:  $234-236^\circ$ . —  $Cu(C_{15}H_{21}O_5N_2)_2$ . Blauviolette Nadeln. —  $C_{15}H_{25}O_5N_2 + HCl$ . Krystalle (aus Wasser).

**Nadeln** (aus Wasser). —  $\text{CuC}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_{10}\text{N}_3$ . Blauviolette Nadeln.

$C_{13}H_{23}O_4N = H_2N \cdot C_6H_{13}(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Einw. von Chlorwasserstoff auf eine alkoh. Lösung der Säure (TILDEN, BLYTHER, *Soc.* 89, 1565). — Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus absol. Alkohol). F:  $250^\circ$ . —  $C_{13}H_{23}O_4N + HCl + H_2O$ . Farblose Platten. F:  $241^\circ$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

**Monoacetylderivat**  $C_{13}H_{21}O_2N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_4H_9(CO_2H)_2$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid der 2<sup>1</sup>-Amino-1.1.2-trimethyl-cyclobutan- $\alpha$ -isobornsteinsäure-(4) beim Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid (TILDEN, BLYTHER, *Soc.* 89, 1566). — Platten (aus Eisessig + Essigester). F: 223°.

**b) Aminoderivate der Dicarbonsäuren  $C_nH_{2n-6}O_4$ .**

**1. Aminoderivat der Cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1.3)**  $C_7H_8O_4 = C_5H_4(CO_2H)_2$ .

**2-Amino-cyclopenten-(1)-dicarbonsäure-(1,3)-äthylester-nitril, 2-Amino-3 oder 1 - cyan - cyclopenten - (1) - carbonsäure - (1 oder 3) - äthylester**  $C_7H_{11}O_2N_2$  =  

$$\begin{array}{ccc} H_2C & \text{---} & CH(CN) \\ & \diagup & \diagdown \\ H_2C & \text{---} & C \cdot NH_2 \text{ oder } C(CN) \\ & \diagdown & \diagup \\ H_2C & \text{---} & C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ & \diagup & \diagdown \\ H_2C & \text{---} & CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{array}$$
  $\text{Vgl. 2-Imino-1-cyan-cyclopenten-carbonsäure-(3)-äthylester, Bd. X, S. 846.}$

**2. Aminoderivat der 3,3,5,3',5'-Hexamethyl-dicyclohexyl-dicarbon-säure-(4,4')  $C_{30}H_{54}O_4 = [-C_6H_7(CH_3)_3 \cdot CO_2H]_n$ .**

1,1'-Diamino-3,3,5,3',5'-hexamethyl-dicyclohexyl-dicarbon-säure-(4,4')-diäthyl-  
ester  $C_{44}H_{44}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot HC < \begin{smallmatrix} C(CH_3)_2 \cdot CH_2 \\ CH(CH_3) \cdot CH_2 \end{smallmatrix} > C \text{---} C < \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot C(CH_3)_2 \\ CH_2 \cdot CH(CH_3) \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$   
 $NH_2, H_2N$

**B.** Neben anderen Produkten aus dem Oxim des Isophoroncarbonsäureäthylesters (Bd. X, S. 635) mit Natrium und Alkohol (SKITA, B. 40, 4178). — Stark basisch riechendes, dickes Öl.  $K_p$ : 150—160°. Zieht an der Luft  $CO_2$  an und geht dabei in ein festes Carbonat über.

c) **Aminoderivat einer Dicarbonsäure**  $C_nH_{2n-8}O_4$ .

**2,5-Diamino-cyclohexadien-(1,4)-dicarbonsäure-(1,4)-diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_2 \\ CH_2 \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} \cdot C \cdot NH_2$  ist desmotrop mit 2,5-Diimino-cyclohexan-dicarbon-säure-(1,4)-diäthylester (Succinylobernsteinsäurediäthylester-diimid), Bd. X, S. 897.

**d) Aminoderivate der Dicarbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_4$ .**

## 1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_2H_2O_4$

1. **Aminoderivate der Phthalsäure**  $C_8H_4O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 791).  
**3-Amino-phthalsäure**  $C_8H_4O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) mit Zinn oder Zinnchlorür und Salzsäure (MILLER, *Jk.* 10, 200; B. 11, 994; A. 308, 245; ONNEBTZ, B. 34, 3746; BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* 31, 485) oder mit Zinkstaub und 20%iger Essigsäure (BERNSTEIN, SEMPER, B. 19, 166). Durch Reduktion der 3-Nitro-phthalsäure mit Natriumsulfid (SEIDEL, B. 34, 4952) oder in ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat und Barytwasser (ONNEBTZ, B. 34, 3746; KAUFFMANN, BEISSWENGER, B. 36, 2495). — Farblose Krystalle, die allmählich gelb werden (Bo., J.). Erweicht bei langsamem Erhitzen bei 177° (korr.) und ist bei 191° (korr.) vollkommen geschmolzen; schmilzt bei raschem Erhitzen bei 177° (korr.) unter Zersetzung, erstarrt dann und schmilzt erneut unscharf bei 185–186° (Bo., J.). Unlöslich in Benzol, Chloroform, Ligroin, schwer löslich in Äther, Alkohol, kaltem

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ \text{C}_6H_3 \text{ (ring)} \\ | \\ NH_2 \end{array}$$

Wasser (Bo., J.). — Beim Kochen mit Wasser entstehen orangefarbige Krystalle (F: 240° [korr.]) (Bo., J.). Das Hydrochlorid wird beim Eindampfen der wäßr. Lösung (M.) oder bei kurzem Kochen mit verd. Salzsäure (D: 1,1) (Bo., J.) in 3-Amino-benzoesäure (S. 383) übergeführt. Durch Diazotieren von 3-Amino-phthalsäure in verd. Schwefelsäure und Aufkochen der Diazoniumsalzlösung wird 3-Oxy-phthalsäure (Bd. X, S. 498) gebildet (BER., S., B. 19, 167; 20, 937). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 58415, 60494, 60500, 63304; *Frdl.* 3, 614, 617, 620, 626, 627. —  $\text{NH}_4\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ . Krystalle (aus Wasser + Alkohol). Schmilzt bei 117—118° unter Gelbfärbung und Entwicklung von Ammoniak (K., BEL.); schmilzt bei 116—118° (korr.) unter Dampfentwicklung, erstarrt wieder, schmilzt dann bei ca. 179° unter Aufbrausen, erstarrt nochmals, wird dann rot und zersetzt sich schließlich bei ca. 320° (Bo., J.). — Saures Kaliumsalz. Zersetzt sich bei ca. 300°, ohne zu schmelzen (Bo., J.). —  $\text{CuC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ . Grüne Täfelchen. Schwer löslich (O.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ . Säulen. Zersetzt sich bei ca. 200°, ohne zu schmelzen (Bo., J.). —  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}\cdot\text{ZnCl}_2$ . Nadeln. Löslich in heißem Wasser (BER., S., B. 19, 166). — Hydrochlorid. Nadeln. Zersetzt sich bei schnellem Erhitzen bei 227° (korr.) (Bo., J.).

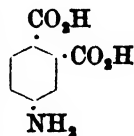
**1-Methylester**  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus 3-Nitro-phthalsäure-1-methylester (Bd. IX, S. 825) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* 31, 486). — Aus den Lösungen des Hydrochlorids läßt sich der freie Ester nicht darstellen. Beim Kochen der wäßr. Lösung des Hydrochlorids entsteht eine orangefarbige Verbindung vom Schmelzpunkt 240°. Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht 3-Amino-benzoesäure (S. 383). —  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ . Säulen (aus konz. Salzsäure). F: 153° (Gasentwicklung). Leicht löslich in Wasser oder Alkohol.

**Dimethylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$ . B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 826) mit Zink und Salzsäure in alkoh. Lösung (B., J., *Am. Soc.* 31, 487). — Der freie Ester ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt bei 172—174° (korr.) unter Zersetzung. Wird durch Wasser dissoziiert.

**Diäthylester**  $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . B. Man versetzt die Lösung von 25 g 3-Nitro-phthalsäure-diäthylester in 125 g absol. Alkohol und 250 g rauchender Salzsäure allmählich und unter Abkühlen mit Zinkstaub, gibt dann 150 g Wasser hinzu, neutralisiert mit Soda und schüttelt mit Äther aus (MILLER, A. 208, 246). — Gelbes, nicht destillierbares Öl. Die stark verdünnte ätherische Lösung fluoresciert blau.

**3-Acetamino-phthalsäure-dimethylester**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3)_2$ . B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf 3-Amino-phthalsäure-dimethylester (BOGERT, JOUARD, *Am. Soc.* 31, 487). — Krystalle (aus verd. Essigsäure). Zeigt auch unter Wasser starke Tribolumineszenz. F: 92—93° (korr.). Die Lösungen in Alkohol, Wasser, Chloroform und Essigsäure fluorescieren.

**4-Amino-phthalsäure**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 828) mit Natriumsulfid (SEIDEL, B. 34, 4352), mit Zinn und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (MILLER, JK. 10, 199; A. 208, 235; BOGERT, RENSCHAW, *Am. Soc.* 30, 1136). Durch Reduktion von 4-Nitro-phthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 830) mit Zinkstaub und alkoh. Salzsäure (Bo., R., *Am. Soc.* 28, 618) und Verseifen des hierbei entstehenden 4-Amino-phthalsäure-dimethylesters (S. 554) mit alkoh. Natriumäthylat (Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1137). Beim Kochen von [4-Amino-phthalsäure]-imid (Syst. No. 3427) mit konzentriertem wäßrigem Ammoniak (Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1137). — Krystalle (aus sehr verd. Essigsäure). Bei langsamem Erhitzen entsteht unter Wasserabspaltung eine graue unschmelzbare Masse, bei schnellem Erhitzen tritt vorübergehend Erweichen ein (Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1138). — Liefert beim Eindampfen der salzsauren Lösung (M., JK. 10, 199; A. 208, 235) oder beim Kochen mit Salzsäure (Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1138) 3-Amino-benzoesäure (S. 383). Beim Diazotieren in Gegenwart von überschüssiger Salzsäure entsteht 4-Chlor-phthalsäure (Bd. IX, S. 816) (Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1138). Beim Kochen mit überschüssigem Anilin entsteht [4-Amino-phthalsäure]-anil (Syst. No. 3427) (Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1138). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 58415, 60494, 60500, 63304; *Frdl.* 3, 614, 617, 620, 626, 627. — Salze: Bo., R., *Am. Soc.* 30, 1139. —  $\text{Ag}_2\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ . Blättchen (aus Wasser), die sich schnell schwärzen. —  $\text{BaC}_8\text{H}_4\text{O}_4\text{N}$ . Blättchen. Schwer löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krusten, aus gelblichen Nadeln bestehend. Löslich in Wasser oder Alkohol, unlöslich in Äther.



**1-Methylester**  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{N} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO}_2\text{H})\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Aus 4-Nitro-phthalsäure-1-methylester (Bd. IX, S. 830) in Äther mit Zinnchlorür und Salzsäure oder in Methylalkohol mit Zink und Salzsäure (WEGSCHEIDER, BONDI, M. 26, 1063). — Gelbe, nicht deutlich krystallinische Masse. Zersetzt sich oberhalb 140°. Leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und heißem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform und Benzol.

**Dimethylester**  $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. s. im Artikel 4-Amino-phthalsäure (S. 553). — Platten (aus Alkohol oder Benzol), Prismen (aus Wasser). F: 84° (korr.); löslich in kaltem Alkohol, Chloroform, Pyridin, schwer löslich in heißem Wasser, Äther, sehr wenig in Petroläther (BOGERT, RENSCHAW, *Am. Soc.* 28, 618). — Hydrochlorid. Krystalle (B., R.).

**Diäthylester**  $C_{12}H_{15}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man löst 20 g 4-Nitro-phthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 831) in 100 g absol. Alkohol, gießt 200 g konz. Salzsäure hinzu und fügt unter Abkühlen kleine Mengen Zinkstaub hinzu, bis keine öligen Tropfen wahrzunehmen sind, und Wasserstoff entweicht (BAEYER, *B.* 10, 125, 1079). — Prismen (aus Alkohol). Monoklin prismatisch (*Groth, Ch. Kr.* 4, 729). F: 95° (MILLER, *B.* 11, 1192; *A.* 208, 237). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther; die äther. Lösung zeigt schwachblaue Fluoreszenz (M., *A.* 208, 237). Löst sich unzerlegt in Salzsäure und wird daraus durch Natriumacetat gefällt (B., *B.* 10, 125). — Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure und Verkothen der Diazoniumsalzlösung in 4-Oxy-phthalsäure-diäthylester (Bd. X, S. 500) überführen (B., *B.* 10, 1079; M., *B.* 11, 1192).

**N.N'-Bis-[3,4-dicarbomethoxy-phenyl]-formamidin**  $C_{21}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O_2C)_2C_6H_3 \cdot N:CH \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit wasserfreier Ameisensäure (Bd. II, S. 10) (BOGERT, RENSCHAW, *Am. Soc.* 28, 619). — Krystalle (aus alkoh. Ameisensäure). F: 179° (korr.). Löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, sehr wenig löslich in Äther, Chloroform, Petroläther.

**4-Acetamino-phthalsäure-dimethylester**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Essigsäureanhydrid (B., R., *Am. Soc.* 28, 620). — Platten (aus 30%igem Alkohol). F: 136,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Wasser, sehr wenig löslich in Petroläther.

**4-Acetamino-phthalsäure-diäthylester**  $C_{13}H_{17}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-diäthylester und Essigsäureanhydrid (MILLER, *A.* 208, 237). — Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 122°.

**4-Propionylamino-phthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Propionsäureanhydrid (B., R., *Am. Soc.* 28, 620). — Nadeln (aus Benzol + Petroläther). F: 110,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, unlöslich in Petroläther und kaltem Wasser.

**4-Isobutyrylamino-phthalsäure-dimethylester**  $C_{14}H_{19}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Isobuttersäureanhydrid (B., R., *Am. Soc.* 28, 620). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—123° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, sehr wenig löslich in Wasser und Petroläther.

**4-Benzamino-phthalsäure-dimethylester**  $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Bei Einw. der berechneten Menge Benzoylchlorid auf eine Lösung des 4-Amino-phthalsäure-dimethylesters in Pyridin (B., R., *Am. Soc.* 28, 621). — Nadeln (aus Benzol). F: 132—132,5° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, sehr wenig löslich in Äther und Wasser.

**4-[3-Nitro-benzamino]-phthalsäure-dimethylester**  $C_{17}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Pyridin durch 3-Nitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) (B., R., *Am. Soc.* 28, 621). — Säulen (aus Benzol). F: 147° (korr.).

**4-[4-Nitro-benzamino]-phthalsäure-dimethylester**  $C_{17}H_{14}O_4N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Pyridin durch 4-Nitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) (B., R., *Am. Soc.* 28, 621). — Gelbliche Schuppen (aus Alkohol). F: 202° (korr.). Schwer löslich in kaltem Alkohol, heißem Benzol, sehr wenig in Chloroform.

**4-Äthoxalylamino-phthalsäure-dimethylester**, [3,4-Dicarbomethoxy-phenyl]-oxamidsäure-äthylester, Oxanilsäureäthylester-dicarbonsäure-(3,4)-dimethylester  $C_{24}H_{25}O_7N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535), neben geringen Mengen von N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-phthalsäure-dimethylester] (s. u.) (BOGERT, RENSCHAW, *Am. Soc.* 28, 622). — Schuppen (aus Alkohol). F: 126° (korr.); bleibt bei 1-stdg. Erhitzen auf 215° fast unverändert (B., R., *Am. Soc.* 30, 1143). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform (B., R., *Am. Soc.* 28, 622).

**N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-phthalsäure-dimethylester]**, N.N'-Bis-[3,4-dicarbomethoxy-phenyl]-oxamid, Oxanilid-tetracarbonäure-(3,4,3',4')-tetramethylester  $C_{28}H_{29}O_9N_2 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester mit Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535), neben 4-Äthoxalylamino-phthalsäure-dimethylester (B., R., *Am. Soc.* 28, 622). — F: 239° (korr.). Unlöslich oder sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

**N-[3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-succinamidsäure**, Succinanilsäure-dicarbon-säure-(3.4)-dimethylester  $C_{14}H_{15}O_7N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester und Bernsteinsäureanhydrid (Syst. No. 2475) in Benzol (B., R., *Am. Soc.* 28, 623). — Nadeln (aus Wasser). F: 173° (korr.) (B., R., *Am. Soc.* 28, 623). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, schwer löslich in heißem Benzol, sehr wenig in Äther, Chloroform (B., R., *Am. Soc.* 28, 623). — Gibt beim Erhitzen auf 210° bis 220° 4-Succinimido-phthalsäure-dimethylester (Syst. No. 3201) (B., R., *Am. Soc.* 30, 1143). —  $AgC_{14}H_{14}O_7N$  (B., R., *Am. Soc.* 28, 623).

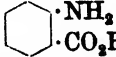
**4-[2-Carboxy-benzamino]-phthalsäure-dimethylester**, N-[3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-phthalamidsäure  $C_{18}H_{15}O_7N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Benzol mit einer gesättigten Lösung von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) in Benzol (B., R., *Am. Soc.* 28, 623). — Krystalle (aus Alkohol + Benzol). F: 166—167° (korr.). Löslich in Alkohol, schwer löslich in siedendem Benzol, sehr wenig in Wasser, Chloroform und Äther. —  $AgC_{18}H_{14}O_7N$ .

**4-Carbäthoxyamino-phthalsäure-dimethylester**, [3.4-Dicarbomethoxy-phenyl]-urethan, Carbanilsäureäthylester-dicarbon-säure-(3.4)-dimethylester  $C_{13}H_{15}O_8N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Alkohol mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) unter Zusatz von Soda auf dem Wasserbade (B., R., *Am. Soc.* 28, 621). — Nadeln (aus Wasser). F: 122° (korr.). Löslich in Alkohol, Chloroform, heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser und in Petroläther.

**4-[ω-Phenyl-ureido]-phthalsäure-dimethylester**, N-Phenyl-N'-[3.4-dicarbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-dicarbon-säure-(3.4)-dimethylester  $C_{17}H_{16}O_8N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Kochen von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Benzol mit Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) (B., R., *Am. Soc.* 28, 622). — Nadeln (aus Benzol). F: 138° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer löslich in Petroläther.

**N.N'-Carbonyl-bis-[4-amino-phthalsäure-dimethylester]**, N.N'-Bis-[3.4-dicarbomethoxy-phenyl]-harnstoff, Carbanilid-tetracarbon-säure-(3.4.3'.4')-tetra-methylester  $C_{21}H_{20}O_8N_2 = CO(NH \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2)_2$ . B. Durch Einw. einer Lösung von Phosgen (Bd. III, S. 13) in Toluol auf eine Lösung von 4-Amino-phthalsäure-dimethylester in Pyridin (B., R., *Am. Soc.* 30, 1143). — Prismen (aus Alkohol). F: 213—214° (korr.). Löslich in siedendem Wasser, Alkohol, Aceton; schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform.

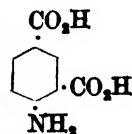
## 2. Aminoderivate der Isophthalsäure $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 832).

**2-Amino-isophthalsäure**  $C_8H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus  $CO_2H$  2-Nitro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 839) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (NOELTING, GACHOT, B. 39, 74). Durch Kochen der 2-Acetamino-isophthalsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (N., G.). — Gelbe Blättchen (aus  Alkohol). Schmilzt oberhalb 260°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, ziemlich schwer in Wasser. — Läßt sich in konz. Salzsäure diazotieren. —  $CuC_8H_5O_4N$ . Hellgrüner Niederschlag. Unlöslich. Geht bei 119° in die Verbindung  $2CuC_8H_5O_4N + CuO$  über. —  $2CuC_8H_5O_4N + CuO$ . Dunkelgrün. — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure).

**2-Acetamino-isophthalsäure**  $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ . B. Durch Oxydation von Acet-vic.-m-xylylid (Bd. XII, S. 1109) mit Kaliumpermanganat in siedendem Wasser bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (N., G., B. 39, 74). — Nadeln (aus verd. Alkohol). Sehr leicht löslich in Alkohol, schwer in Wasser. Wird beim Kochen mit konz. Salzsäure verseift. —  $CuC_{10}H_7O_5N$ .

**4-Amino-isophthalsäure**  $C_8H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Acetamino-isophthalsäure (s. u.) durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (3 Vol. konz. Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser) (LÖWENHERZ, B. 25, 2795) oder durch Erhitzen mit einem Gemisch von Alkohol und rauchender Salzsäure (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1804). — Nadelchen (aus Wasser). F: 328—329° (UL., UZ.). Reichlich löslich in warmem Alkohol und Eisessig (UL., UZ.).

**4-Acetamino-isophthalsäure**  $C_{10}H_9O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ . B. Beim Versetzen einer heißen wäßrigen Lösung von Acet-asymm.-m-xylylid (Bd. XII, S. 1118) mit Kaliumpermanganatlösung (A. W. HOFMANN, B. 9, 1300) bei Gegenwart von Kohlendioxyd (ULLMANN, UZBACHIAN, B. 36, 1804). Durch Oxydation von Acet-asymm.-m-xylylid mit Calciumpermanganat und Wasser bei 95° (ULL., UZ., B. 36, 1803). Durch Oxydation von N.N'-Diacetyl-o-tolidin (Bd. XIII, S. 258) mit wäßr. Kaliumpermanganatlösung (LÖWENHERZ, B. 25, 2795). — Krystalle. F: 289,5° (ULL., UZ.). Leicht löslich in siedendem Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (ULL., UZ.).





**Dimethylester**  $C_{12}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Acetamino-isophthalsäure und Dimethylsulfat (Bd. I, S. 283) in Sodalösung (ULLMANN, UZBACHIAN, *B.* 36, 1804). — Krystalle (aus Methylalkohol). *F.*: 126°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in heißem Wasser.

**Diäthylester**  $C_{14}H_{17}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Acetylieren des (nicht näher beschriebenen) 4-Amino-isophthalsäure-diäthylesters (Höchstler Farb., D. R. P. 102894; *Frdl.* 5, 667). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 108°. — Liefert beim Erhitzen mit Natrium oder Natriumäthylat 2.4-Dioxy-chinolin-carbonsäure-(6)-äthylester (Syst. No. 3352).

**N-[2.4-Dicarboxy-phenyl]-N-acetyl-glycin, N-Acetyl-[phenylglycin-dicarbon-säure-(2.4)]**  $C_{13}H_{11}O_7N = HO_2C \cdot CH_2 \cdot N(CO \cdot CH_3) \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ . *B.* Man stellt aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) die (nicht näher beschriebene) [Acetyl-asymm.-m-xylidino]-essigsäure dar und oxydiert diese mit Kaliumpermanganat (BAYER & Co., D. R. P. 113240; *C.* 1900 II, 615). — Schmilzt oberhalb 270° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heißem Wasser, wenig in Äther. — Gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat 1-Acetyl-3-acetoxy-indol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 3337).

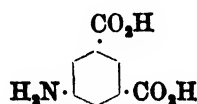
**6-Nitro-4-amino-isophthalsäure**  $C_8H_5O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$ . *B.* Aus der 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (ERRERA, MALTESE, *G.* 33 II, 287; vgl. BOGERT, KROFF, *Am. Soc.* 31, 846). — Gelbe Prismen (aus Essigsäure unter Zusatz von etwas Alkohol). Schmilzt bei 280° unter Zersetzung (E., M.; B., K.). Schwer löslich in Wasser (E., M.; B., K.). — Silbersalz. Ziemlich löslich in siedendem Wasser (E., M.). —  $PbC_6H_4O_6N_2$ . Rotes Pulver. Zersetzt sich oberhalb 180° (E., M.).

**Dimethylester**  $C_{10}H_{10}O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung der 6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure (ERRERA, MALTESE, *G.* 33 II, 288). — Gelbbraune Krystalle. *F.*: 153°. Leicht löslich in Alkohol.

**6-Nitro-4-acetamino-isophthalsäure**  $C_{10}H_9O_6N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO_2H)_2$ . *B.* Aus 6-Nitro-4-acetamino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) durch Oxydation mit Kaliumpermanganat (ERRERA, MALTESE, *G.* 33 II, 285) bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (BOGERT, KROFF, *Am. Soc.* 31, 846). Bei der Oxydation von 6-Nitro-4-diacetyl-amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129) mit Kaliumpermanganat, neben anderen Produkten (E., M., *G.* 33 II, 285; 35 II, 370). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). *F.*: 264° (Zers.) (E., M., *G.* 33 II, 286; B., K.). Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol (E., M., *G.* 33 II, 286). — Bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure entsteht m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) (E., M., *G.* 35 II, 382). Geht beim Verseifen mit 3%iger Schwefelsäure in 6-Nitro-4-amino-isophthalsäure über; bei Verwendung von 50%iger Schwefelsäure oder beim Verseifen mit Alkali entsteht ein Gemisch von 2-Nitro-4-amino-benzoesäure (S. 439) und 4-Nitro-2-amino-benzoesäure (S. 374) (B., K.).

**5-Amino-isophthalsäure**  $C_8H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 5-Nitro-isophthalsäure (Bd. IX, S. 840) mit Zinn und Salzsäure (STORRS, FITTIG, *A.* 153, 289; BEYER, *J. pr.* [2] 25, 491). — Prismen (aus Alkohol oder verd. Essigsäure), Blättchen (aus siedendem Wasser). Krystallisiert aus wäßr. Lösung mit 2  $H_2O$  (B.). Schmilzt oberhalb 300° (Str., F.). Sublimiert nicht ohne Zersetzung (Str., F.). 1 Tl. wasserfreier Säure löst sich bei 15° in 962 Tln. und bei 99° in 108,2 Tln. Wasser (B.). Gibt mit Eisenchlorid eine intensiv rotbraune Färbung (B.). —  $Na_2C_8H_5O_4N$ . Amorph. Löslich in Alkohol (B.). —  $K_2C_8H_5O_4N$ . Nadeln (aus 90%ig. Alkohol). In Wasser äußerst löslich (B.). —  $AgC_8H_5O_4N$  (bei 100°). Krystallinischer Niederschlag (B.). —  $MgC_8H_5O_4N + 4\frac{1}{2} H_2O$  (über  $H_2SO_4$  getrocknet). Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 5,02 Tln. Wasser (B.). —  $CaC_8H_5O_4N + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich bei 15° in 13,44 Tln. Wasser (B.). —  $SrC_8H_5O_4N + H_2O$ . Tafeln und Blättchen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 11,61 Tln. Wasser von 15° (B.). —  $BaC_8H_5O_4N + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Prismen. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 18,42 Tln. Wasser von 15° (B.). —  $ZnC_8H_5O_4N$  (bei 140°). Undeutlich krystallinischer Niederschlag (B.). —  $CdC_8H_5O_4N$  (bei 140°). Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (B.). — Bleisalz. Amorpher Niederschlag. Unlöslich in Wasser (B.). —  $C_8H_7O_4N + HCl + H_2O$ . Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in konz. Salzsäure (Str., F.). —  $C_8H_7O_4N + HBr$ . Nadeln oder Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (B.). —  $2 C_8H_7O_4N + H_2SO_4 + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (Str., F.). —  $C_8H_7O_4N + HNO_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Tafeln, Blättchen oder Prismen. Nicht sehr leicht löslich in Wasser (B.). —  $2 C_8H_7O_4N + 2 HCl + PtCl_4 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Dunkelgelbe Blättchen und Prismen (B.).

**Dimethylester**  $C_9H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-isophthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 840) in Methylalkohol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (BEYER, *J. pr.* [2] 25, 504) oder mit Schwefelammonium (COHEN, MC CANDLESH,



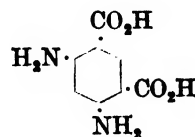
*Soc.* 37, 1269). — Tafeln und Blättchen (aus Methylalkohol). F: 176° (B.), 176° (korr.) (Co., Mc Ca.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Äther; die äther. Lösung fluoresciert violettrot (B.).

**Diäthylester**  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Durch Reduktion von 5-Nitroisophthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 840) in Alkohol mit Zinkstaub und konz. Salzsäure (Beyer, *J. pr.* [2] 25, 503). — Blättchen (aus Alkohol). F: 118°. Sehr wenig löslich in siedendem Wasser, leicht in Äther. Die Lösungen fluorescieren violettrot.

**2.5- oder 4.5-Diamino-isophthalsäure**  $C_6H_4O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Reduktion der 2.5- oder 4.5-Dinitro-isophthalsäure (in Bd. IX, S. 840 als *x.x*-Dinitro-isophthalsäure bezeichnet) (CLAUS, WYNHAM, *J. pr.* [2] 38, 316). — Nadeln (aus Wasser) mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ . Schmilzt noch nicht bei 300°.

**4.6-Diamino-isophthalsäure**  $C_6H_4O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel.

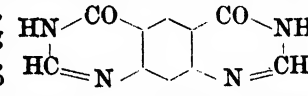
*B.* Beim Kochen der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure (s. u.) mit konz. Salzsäure (BOGERT, KROFF, *Am. Soc.* 31, 843). — Pulver (aus alkal. Lösung durch Essigsäure). F: 235° (korr.). Gibt mit Essigsäureanhydrid zunächst 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure und dann die Ver-



bindung 
$$\begin{array}{c} O \cdot OC \\ \diagup \\ CH_3 \cdot C = N \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} CO \cdot O \\ \diagdown \\ N = C \cdot CH_3 \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4641}).$$
 — Hydrochlorid. Gelbe Nadeln. F: 229—230° (korr.). Unlöslich in kalter konzentrierter Salzsäure. Wird durch Wasser hydrolysiert.

**Dimethylester**  $C_{10}H_{12}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-methylalkoholische Lösung der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure (s. u.) (B., K., *Am. Soc.* 31, 844). — Rötliche Nadeln (aus verd. Methylalkohol). F: 204,6° (korr.). Löslich in Alkohol mit grünlicher Fluorescenz. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. F: 235,5° (korr.) (Zers.).

**Monoäthylester**  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure, neben dem Diäthylester (B., K., *Am. Soc.* 31, 844). — Rötlichgelbe Prismen (aus Alkohol). F: 211,6° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Alkohol und in Alkalien.

**Diäthylester**  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die absolut-alkoholische Lösung der 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure neben dem Monoäthylester (B., K., *Am. Soc.* 31, 844). — Gelbliche Nadeln oder rote Krystalle (aus verd. Alkohol) (B., K., *Am. Soc.* 31, 844). F: 171,5° (korr.); leicht löslich in Alkohol, löslich in Benzol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Ligroin; die alkoh. Lösung fluoresciert grünlich (B., K., *Am. Soc.* 31, 844). — Beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) im Einschlußrohr auf 200—210° entsteht die Verbindung  (Syst. No. 4142) (B., K., *Am. Soc.* 31, 1075). — Hydrochlorid. Schwach gelbliche Nadeln. F: 245,4° (korr.) (B., K., *Am. Soc.* 31, 844). Unlöslich in konz. Salzsäure und absol. Alkohol. Wird durch Wasser teilweise hydrolysiert.

**4.6-Bis-formamino-isophthalsäure**  $C_{10}H_8O_4N_2 = (OHC \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ . *B.* Beim Kochen von 4.6-Diamino-isophthalsäure mit absol. Ameisensäure (B., K., *Am. Soc.* 31, 845). — Krystalle (aus Ameisensäure). Schmilzt oberhalb 360°. Löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser; löslich in kaustischen oder kohlensauen Alkalien. — Gibt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung 
$$\begin{array}{c} O \cdot OC \\ \diagup \\ CH_3 \cdot C = N \end{array} > C_6H_2 < \begin{array}{c} CO \cdot O \\ \diagdown \\ N = C \cdot CH_3 \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4641}).$$

**4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure**  $C_{11}H_{12}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Oxydation von 4.6-Bis-acetamino-m-xylol (Bd. XIII, S. 184) mit Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat (B., K., *Am. Soc.* 31, 843). — Farblose Nadeln (aus Alkohol). F: 276,2° (korr.) (Zers.). Löslich in Eisessig, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Chloroform, Benzol. — Geht beim Kochen mit konz. Salzsäure in 4.6-Diamino-isophthalsäure über. Bei längerem Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-alkoholische Lösung entstehen der Mono- und der Diäthylester der 4.6-Diamino-isophthalsäure (s. o.).

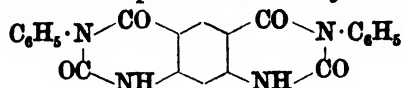
**4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure - dimethylester**  $C_{14}H_{16}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4.6-Diamino-isophthalsäure-dimethylester (s. o.) durch Essigsäureanhydrid (B., K., *Am. Soc.* 31, 843). — Farblose Nadeln (aus Methylalkohol). F: 256° (korr.).

**4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester**  $C_{16}H_{20}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4.6-Diamino-isophthalsäure-diäthylester (s. o.) durch Essigsäure-

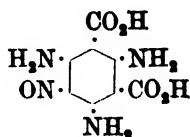
anhydrid (B., K., *Am. Soc.* 31, 843). — Schwach gelbliche Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 230,4° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Die alkoh. Lösung fluoresciert grünlich.

**4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-bis-isoamylamid**  $C_{22}H_{34}O_4N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_5H_{11})_2$ . B. Beim Erhitzen von 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester mit Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) (B., K., *Am. Soc.* 31, 845). Man kocht 4.6-Diamino-isophthalsäure (S. 557) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und erhitzt die entstandene Verbindung  $\begin{array}{c} O-OC \\ | \\ CH_3-C=N \end{array} > C_6H_4 < \begin{array}{c} CO-O \\ | \\ N=C-CH_3 \end{array}$  (Syst. No. 4641) mit Isoamylamin (B., K.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 189,6° (korr.). Löslich in Alkohol, Benzol, sehr wenig löslich in Wasser.

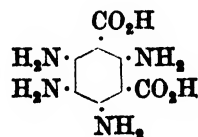
**4.6-Bis-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-isophthalsäure-diäthylester**  $C_{22}H_{26}O_6N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 4.6-Diamino-isophthalsäure-diäthylester und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in siedendem Benzol (B., K., *Am. Soc.* 31, 845). — Nadeln. F: 256,8° (korr.) (B., K., *Am. Soc.* 31, 846). Unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Benzol, Chloroform, Essigester (B., K., *Am. Soc.* 31, 846). — Geht beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid in 4.6-Bis-acetamino-isophthalsäure-diäthylester über (B., K., *Am. Soc.* 31, 846). Beim Erhitzen mit Anilin im Einschlußrohr auf 225° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4171) (B., K., *Am. Soc.* 31, 1078).



**5-Nitroso-2.4.6-triamino-isophthalsäure**  $C_8H_8O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel, ist desmotrop mit 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6), S. 672.



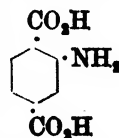
**2.4.5.6-Tetraamino-isophthalsäure**  $C_8H_{10}O_4N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6) (S. 672) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, PETRI, *B.* 33, 1797). — Oxydiert sich leicht unter Rotfärbung.



**Mononitril, 2.4.5.6-Tetraamino-3-cyan-benzoesäure**  $C_8H_8O_3N_5 = (H_2N)_4C_6(CO_2H) \cdot CN$ . B. Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 3.5-Diamino-2-cyan-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(6) (S. 672) (N., P., *B.* 33, 1795). — Färbt sich an der Luft leicht rot.

### 3. Aminoderivate der Terephthalsäure $C_8H_6O_4 = C_6H_4(CO_2H)_2$ (Bd. IX, S. 841).

**Aminoterephthalsäure**  $C_8H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) (DE LA RUE, MÜLLER, *A.* 121, 91) mit Zinn und Salzsäure (BURKHARDT, *B.* 10, 145). Durch Oxydation von Acet-p-xylylid (Bd. XII, S. 1137) mit Kaliumpermanganatlösung in Gegenwart von Magnesiumsulfat und Verseifung der entstandenen Acetaminoterephthalsäure mit Schwefelsäure in wäßr. Alkohol (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 86). — Citronengelbe Prismen. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Bu.). Wenig löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Äther (DE LA R., M.), fast unlöslich in Benzol, Eisessig, Petroläther, Chloroform und Aceton (CAHN-SPEYER, *M.* 26, 803). Die Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln und Basen zeigen eine starke Fluorescenz (DE LA R., M.; C.-Sp.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,65 \times 10^{-4}$  (SÜSS, *M.* 26, 1334). — Läßt sich durch Diazotieren mit Kaliumnitrit in verd. Schwefelsäure und Verkochen in Oxyterephthalsäure (Bd. X, S. 505) überführen (Bu.). Einw. von Methyljodid und Kalilauge auf Aminoterephthalsäure: C.-Sp.; vgl. WEGSCHEIDER, FALTIS, BLACK, HUPPERT, *M.* 33 [1912], 151. —  $Ag_2C_8H_5O_4N$ . Zersetzt sich im feuchten Zustande sehr schnell (C.-Sp.).



**2-Amino-terephthalsäure-methylester-(1), 2-Amino-terephthal-1-methylestersäure** (Aminoterephthal-b-methylestersäure; zur Bezeichnung b vgl. WEGSCHEIDER, *B.* 35, 4330)  $C_9H_9O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-terephthalsäure-methylester-(1) (Bd. IX, S. 852) mit Zinn und konz. Salzsäure auf dem Wasserbade (W., *M.* 26, 822). — Bläßgelbes Krystallpulver (aus Methylalkohol). F: 216—217° (korr.) (W., *M.* 26, 823). Sehr wenig löslich in Benzol; zeigt in Lösung violettblaue Fluorescenz (W., *M.* 26, 823). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,5 \times 10^{-4}$  (W., MÜLLER, *M.* 37 [1916], 231; vgl. W., *M.* 26, 823).

**2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Amino-terephthal-4-methylester-säure** (Aminoterephthal-a-methylestersäure; zur Bezeichnung vgl. WEGSCHEIDER, *B.* 35, 4330)  $C_9H_7O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der Reduktion der 2-Nitroterephthalsäure-methylester-(4) (Bd. IX, S. 852) mit Zinn und konz. Salzsäure (W., *M.* 28, 820). Bei 2-stdg. Kochen von Aminoterephthalsäure mit methylalkoholischer Salzsäure am Rückflußkühler (CAHN-SPEYER, *M.* 28, 805). Beim 26-stdg. Erhitzen von Aminoterephthalsäure mit Methylalkohol im Einschmelzrohr auf 100° (C.-Sp., *M.* 28, 808). Neben dem Dimethylester, bei 3-stdg. Kochen des Silbersalzes der Aminoterephthalsäure mit überschüssigem Methyljodid (C.-Sp., *M.* 28, 809). Bei 1-stdg. Kochen von Aminoterephthalsäure-dimethylester mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung (C.-Sp., *M.* 28, 813). — Krystalle (aus Methylalkohol + Wasser). F: 213° (C.-Sp., *M.* 28, 806), 216—217° (korr.) (W., *M.* 28, 821). Leicht löslich in kaltem Aceton, Methylalkohol und Äther (C.-Sp., *M.* 28, 806). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $5,52 \times 10^{-5}$  (Süss, *M.* 26, 1334). — Gibt durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung 2-Oxy-terephthalsäure-methylester-(4) (Bd. X, S. 506) (C.-Sp., *M.* 28, 806).

**Aminoterephthalsäure-dimethylester**  $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Reduktion von Nitroterephthalsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 852) (AHRENS, *B.* 19, 1636; COHEN, MC CANDLISH, *Soc.* 87, 1270). Aus aminoterephthalsäurem Silber (S. 558) und Methyljodid (A.), neben 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) (s. o.) (CAHN-SPEYER, *M.* 28, 809). Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine siedende Lösung von Aminoterephthalsäure in absol. Methylalkohol (CAHN-Sp., *M.* 28, 804). Beim Eintragen von Aminoterephthalsäure in ein warmes Gemisch von Methylalkohol und konz. Schwefelsäure (CAHN-Sp., *M.* 28, 807). — Farblose Nadeln (aus Benzol). F: 133—134° (CAHN-Sp., *M.* 28, 805), 131—132° (Co., MC CA.). Leicht löslich in kaltem Aceton und Chloroform, heißem Äthylalkohol, Methylalkohol, Benzol und Äther (CAHN-Sp., *M.* 28, 805). Die alkoholische und ätherische Lösung zeigt blaue Fluorescenz (A.). — Gibt beim Erwärmen mit 1 Mol.-Gew. Kaliumhydroxyd in methylalkoholischer Lösung 2-Amino-terephthalsäure-methylester-(4) (CAHN-Sp., *M.* 28, 814). —  $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$ . Nadeln. Wird von Wasser dissoziiert (A.). —  $2 C_{10}H_{11}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ . Krystallinischer Niederschlag (A.).

**Aminoterephthalsäure-dibenzylester**  $C_{22}H_{19}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_5)_2$ . *B.* Aus Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) und Benzylalkohol (Bd. VI, S. 428) beim Kochen, neben Benzaldehyd (WEGSCHEIDER, *M.* 21, 630). — Nadelbüschel (aus Äther durch Petroläther). F: 99—101°. Leicht löslich in Benzol.

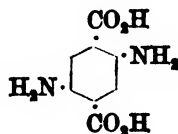
**Acetaminoterephthalsäure**  $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$ . *B.* Aus Aminoterephthalsäure und Essigsäureanhydrid (CAHN-SPEYER, *M.* 28, 814). Eine weitere Bildung s. im Artikel Aminoterephthalsäure. — Krystalle (aus Wasser). Bräunt sich bei ca. 256° und zersetzt sich bei ca. 300° ohne zu schmelzen (BOGERT, WIGGIN, SINCLAIR, *Am. Soc.* 29, 86). Zersetzt sich bei ca. 355° (C.-Sp.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,8 \times 10^{-4}$  (Süss, *M.* 26, 1335). — Gibt bei der Verseifung durch Schwefelsäure in verd. alkoh. Lösung Aminoterephthalsäure neben einer bei 59° schmelzenden Verbindung (B., W., St.). —  $KC_{10}H_9O_4N + H_2O$ . Schuppen (C.-Sp.). —  $Ag_2C_{10}H_9O_4N$  (C.-Sp.).

**2-Acetamino-terephthalsäure-methylester-(4), 2-Acetamino-terephthal-4-methylestersäure**  $C_{11}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Acetylieren des 2-Amino-terephthalsäure-methylesters-(4) (s. o.) (CAHN-SPEYER, *M.* 28, 816). — F: 207—208° (korr.) (WEGSCHEIDER, FALTIS, *M.* 33 [1912], 196; vgl. C.-Sp.).

**Acetaminoterephthalsäure-dimethylester**  $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Durch Acetylierung des Aminoterephthalsäure-dimethylesters (CAHN-SPEYER, *M.* 28, 816). — F: 167°.

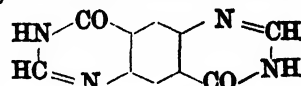
**2,5-Diamino-terephthalsäure**  $C_8H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Der Diäthylester (S. 560) entsteht aus 2,5-Diamino-cyclohexadien-dicarbon-säure-(1,4)-diäthylester (Succinylobernsteinsäurediäthylester-dimid, Bd. X, S. 897) durch Behandlung mit 2 At.-Gew. Brom in konz. Schwefelsäure (BAYER, *B.* 19, 430) bei 40—50° (BOGERT, DOX, *Am. Soc.* 27, 1135); man verseift den Diäthylester durch Kochen mit Kalilauge in alkoh. Lösung (BÖNIGER, *B.* 21, 1765) oder durch Kochen mit wäbr. Alkalilauge (Bo., D.). — Grüngelbe Prismen. Unschmelzbar (Bö.). Fast unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (Bö.), löslich in Glycerin (Bo., D.); löslich in kautistischen Alkalien (Bo., D.). — Gibt



beim Kochen mit Essigsäureanhydrid die Verbindung 
$$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{OC} \\ | \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
 (Syst. No. 4641) (Bo., NELSON, *Am. Soc.* 29, 735). —  $C_8H_6O_4N_2 + 2 HCl$ . Tafeln. Verliert an der Luft leicht die Salzsäure (Bö.).

**Diäthylester  $C_{12}H_{18}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Bei mehrstündigem Kochen einer alkoh. Lösung von 2.5-Dinitro-terephthalsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 853) mit Zinn und Salzsäure (HAUSSERMANN, MARTZ, B. 26, 2984). Eine zweite Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Orangerote und gelbe Nadeln (aus Alkohol) (H., M.; BOGERT, DOX, *Am. Soc.* 27, 1135). Die gelbe Form geht bei erneutem Umkrystallisieren aus Alkohol in die rote Form über (H., M.; Bo., D.). F: 168° (BAEYER, B. 19, 431; H., M.). Schwer löslich in Alkohol und Äther mit brauner Farbe und gelber Fluorescenz (BAE.); mäßig löslich in heißem Benzol, leicht in heißem Aceton, heißem Eisessig und in Chloroform (Bo., D.). — Beim Erhitzen mit Formamid (Bd. II, S. 26) im Einschlußrohr auf 200—210° entsteht die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4142) (Bo., NELSON, *Am. Soc.* 29, 735).

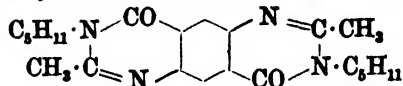


**2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester  $C_{16}H_{20}O_6N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Aus 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder beim Erhitzen mit Acetylchlorid bei Gegenwart von Calciumcarbonat (BOGERT, NELSON, *Am. Soc.* 29, 734). Beim Kochen von 2.5-Bis-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-terephthalsäure-diäthylester (s. u.) mit Essigsäureanhydrid, neben dem 2.5-Bis-diacetylaminoterephthalsäure-diäthylester (s. u.) (B., N., *Am. Soc.* 29, 733). — Gelblichweiße grün fluoreszierende Krystalle (aus Alkohol). F: 219° (korr.). Löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln.

**2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-bis-isoamylamid  $C_{22}H_{34}O_6N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4(CO \cdot NH \cdot C_5H_{11})_2$ .** B. Aus 2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester beim Erwärmen mit Isoamylamin (Bd. IV, S. 180) (B., N., *Am. Soc.* 29, 736). Aus der Verbindung

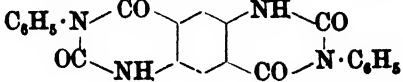
$$\begin{array}{c} \text{O} \cdot \text{OC} \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \cdot \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \end{array} \quad (\text{Syst. No. 4641}),$$

erhalten durch Kochen von 2.5-Diamino-terephthalsäure mit Essigsäureanhydrid, durch Einw. von Isoamylamin (B., N., *Am. Soc.* 29, 737). — Nadeln (aus Alkohol). Erweicht bei 246°, schmilzt bei ca. 255° (korr.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Benzol. — Geht beim Kochen mit verd. Kalilauge in die Verbindung der nebenst. Formel (Syst. No. 4142) über.



**2.5-Bis-diacetylaminoterephthalsäure-diäthylester  $C_{20}H_{24}O_6N_4 = [(CH_3 \cdot CO)_2N]_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Aus 2.5-Bis-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-terephthalsäure-diäthylester beim Kochen mit Essigsäureanhydrid, neben dem 2.5-Bis-acetamino-terephthalsäure-diäthylester (B., N., *Am. Soc.* 29, 733). — Krystalle (aus Alkohol). F: 207—208° (korr.). Löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

**2.5-Bis-[ $\omega$ -phenyl-ureido]-terephthalsäure-diäthylester  $C_{26}H_{30}O_6N_4 = (C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH)_2C_6H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Aus 2.5-Diamino-terephthalsäure-diäthylester und Phenylisocyanat (Bd. XII, S. 437) in siedendem Benzol (B., N., *Am. Soc.* 29, 732). — Hellgelbe Krystalle (aus Nitrobenzol). F: ca. 262° (Zers.). Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. — Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in 2.5-Bis-diacetylaminoterephthalsäure-diäthylester (s. o.) und 2.5-Bis-acetaminoterephthalsäure-diäthylester (s. o.) über. Beim Erhitzen mit Anilin im Einschlußrohr auf 225° entsteht die Verbindung der nebenst. Formel (Syst. No. 4171).



## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_6H_8O_4$ .

1. **Aminoderivate der Phenylmalonsäure  $C_8H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H)_2$**  (Bd. IX, S. 854).

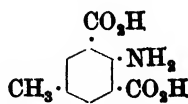
**4.6-Dinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester  $C_{19}H_{19}O_6N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Aus 5-Brom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 855) und Anilin (JACKSON, ROBINSON, *Am.* 11, 102). — Hellgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 118°. Unlöslich in Ligroin, schwer löslich in Alkohol, leicht in Benzol und Aceton, sehr leicht in Chloroform. —  $NaC_{19}H_{18}O_6N_2$  (bei 100°). Rot.

**2-Brom-4.6-dinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester  $C_{19}H_{18}O_6N_2Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3Br(NO_2)_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Aus 5.6-Dibrom-2.4-dinitro-phenylmalonsäure-diäthylester vom Schmelzpunkt 89° (Bd. IX, S. 855) und 2 Mol.-Gew. Anilin bei 100° (JACKSON, BANCROFT, *Am.* 12, 299; vgl. J., *Am.* 12, 309 Anm. 1). — Rote Nadeln (aus Alkohol). F: 127°. Unlöslich in Ligroin, wenig löslich in kaltem Alkohol.

**2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenylmalonsäure-diäthylester  $C_{19}H_{15}O_9N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2(NO_2)_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ .** B. Beim Verreiben von 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 856) mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, *Am.* 14, 354). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 133°. Sehr leicht löslich in Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Ligroin.

2. *Aminoderivate der 5-Methyl-benzol-dicarbonsäure-(1.3) (Uvitinsäure)*  $C_9H_8O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 864).

2-Amino-5-methyl-isophthalsäure, 2-Amino-uvitinsäure<sup>1)</sup>  $C_9H_8O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-uvitinsäure (Bd. IX, S. 864) durch Zinn und Salzsäure (BÖTTINGER, B. 9, 807; A. 189, 181). — Hellgelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 250° und schmilzt bei 255°. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in 2-Oxy-uvitinsäure (Bd. X, S. 513) überführen.



4-Amino-5-methyl-isophthalsäure, 4-Amino-uvitinsäure<sup>1)</sup>  $C_9H_8O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Aus 4-Nitro-uvitinsäure (Bd. IX, S. 864) mit Zinn und Salzsäure (BÖTTINGER, B. 9, 808; 13, 1934; A. 189, 176). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt unter Zersetzung bei 240°; schwer löslich in siedendem Wasser, leichter in Alkohol und Äther. — Läßt sich durch Diazotierung und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in 4-Oxy-uvitinsäure (Bd. X, S. 513) überführen.

### 3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ .

1. *Aminoderivat der Phenylbernsteinsäure*  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 865).

4-Acetamino-phenylbernsteinsäure  $C_{12}H_{14}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduzieren von 4-Nitro-phenylbernsteinsäure (Bd. IX, S. 868) mit Zinnchlorür und Salzsäure und Acetylieren des Produktes (FICHTER, WALTER, B. 42, 4313). — Krystalle. F: 218°.

2. *Aminoderivate der β-Phenyl-isobernsteinsäure*  $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 868).

β-[4-Amino-phenyl]-isobernsteinsäure, 4-Amino-benzylmalonsäure  $C_{10}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Man behandelt 4-Nitro-benzylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 870) mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure und leitet Chlorwasserstoff in die entzinte und eingeeengte Lösung (ABDERHALDEN, BROSSA, B. 42, 3412). — Platten. F: 213,5° (korr.). Ziemlich schwer löslich in Wasser. —  $C_{10}H_{11}O_4N + HCl$ . Prismen. Schmilzt gegen 178,4° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

β-Anilino-β-phenyl-isobernsteinsäure, β-Anilino-benzylmalonsäure  $C_{16}H_{15}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von β-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester (s. u.) mit der Lösung von 2 Mol.-Gew. Kali in absol. Alkohol (GOLDSTEIN, B. 28, 1453). Die Trinatriumverbindung entsteht aus dem β-Anilino-benzylmalonsäure-diäthylester mit Natriumäthylat in absol. Alkohol auf dem Wasserbad (G., B. 29, 816). — Beim Versetzen der Salze mit Säuren erfolgt sofort Zerlegung in Anilin, Benzaldehyd und Malonsäure (G., B. 28, 1454). —  $Na_3C_{16}H_{15}O_4N$  (G., B. 29, 816). —  $K_3C_{16}H_{15}O_4N$ . Nadelchen. Leicht löslich in Wasser (G., B. 28, 1454). —  $Ag_3C_{16}H_{15}O_4N$ . Niederschlag (G., B. 28, 1454).

Monomethylester  $C_{17}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Anilinsalz entsteht aus Benzaldehyd-malonsäure-monomethylester, gelöst in Benzol, und Anilin (BLANK, B. 28, 146). — Anilinsalz  $C_6H_7N + C_{17}H_{17}O_4N$ . Nadelchen. F: 97,5°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroin, leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

Dimethylester  $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Benzaldehyd-malonsäure-dimethylester (Bd. IX, S. 892), gelöst in wenig Benzol, und Anilin; man läßt 3—4 Stdn. stehen (BLANK, B. 28, 146). — Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 117—118°. Schwer löslich in Ligroin, leicht in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. —  $C_{18}H_{19}O_4N + HCl$ . Krystallinisch.

Diäthylester  $C_{20}H_{21}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Durch Anlagerung von Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) an Malonsäure-diäthylester (SCHIFF, B. 31, 607). Beim Zusammenbringen molekularer Mengen Benzaldehyd-malonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 892) und Anilin in wenig Benzol (GOLDSTEIN, B. 28, 1451). — Nadelchen (aus Benzol + Ligroin). F: 98—100°; unlöslich in Ligroin, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (G.). —  $C_{20}H_{21}O_4N + HCl$ . Krystallpulver. Wird durch Wasser sofort zerlegt (G.).

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Uvitinsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 864 Anm. 1.



$\beta$ -o-Toluidino- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure-diäthylester,  $\beta$ -o-Toluidino-benzylmalonsäure-diäthylester  $C_{21}H_{26}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Bei 3-stdg. Stehen von Benzalmalonsäure-diäthylester, gelöst in wenig Benzol, mit 1 Mol.-Gew. o-Toluidin (GOLDSTEIN, B. 28, 1454). — Prismen (aus Alkohol). F: 67,5°.

$\beta$ -p-Toluidino- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure-diäthylester,  $\beta$ -p-Toluidino-benzylmalonsäure-diäthylester  $C_{21}H_{26}O_4N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Zusammenbringen der berechneten Mengen Benzalmalonsäure-diäthylester und p-Toluidin in wenig Benzol (GOLDSTEIN, B. 28, 1454). — Nadeln (aus Alkohol). F: 80–82°.

$\alpha$ -Anilino- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure-dimethylester,  $\alpha$ -Anilino-benzylmalonsäure-dimethylester  $C_{18}H_{19}O_4N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. In geringer Menge durch längeres Erwärmen von Anilinomalonsäure-dimethylester (Bd. XII, S. 507) mit Benzylchlorid und Natriummethylat in Methylalkohol (CONRAD, REINBACH, B. 35, 516). — Prismen (aus Methylalkohol). F: 94°.

$\alpha$ -[2-Carboxy-benzamino]- $\beta$ -phenyl-isobornsteinsäure,  $\alpha$ -[2-Carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure  $C_{18}H_{17}O_5N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_5)(CO_2H)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Phthalimido- $\alpha$ -benzyl-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) durch Erwärmen mit Natronlauge (SÖRENSEN, C. 1903 II, 33). — F: 160–165° (Zers.). — Beim Kochen mit konz. Salzsäure entstehen Phenylalanin (S. 498), Phthalsäure und Kohlendioxyd.

$\alpha$ -[2-Carboxy-benzamino]- $\beta$ -[3.5-dibrom-phenyl]-isobornsteinsäure, 3.5-Dibrom- $\alpha$ -[2-carboxy-benzamino]-benzylmalonsäure  $C_{18}H_{13}O_5NBr_2 = HO_2C \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_3Br_2)(CO_2H)_2$ . B. Aus  $\alpha$ -Phthalimido- $\alpha$ -[3.5-dibrom-benzyl]-malonsäure-diäthylester (Syst. No. 3214) beim Erwärmen mit Natronlauge auf dem Wasserbade (WHEELER, CLAPP, Am. 40, 342). — Prismen. Beginnt bei 110° Kohlendioxyd abzuspalten. Geht beim Erwärmen mit Wasser in N-[2-Carboxy-benzoyl]- $\beta$ -[3.5-dibrom-phenyl]-alanin (S. 505) über.

$\alpha$ -Anilino- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-isobornsteinsäure-dimethylester, 2-Nitro- $\alpha$ -anilino-benzylmalonsäure-dimethylester  $C_{18}H_{15}O_5N_2 = C_6H_4 \cdot NH \cdot C(CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NO_2)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Durch 3-stdg. gelindes Erwärmen einer methylalkoholischen Lösung von 2,3 g Natrium mit 22 g Anilinomalonsäure-dimethylester (Bd. XII, S. 507) und 17,15 g 2-Nitro-benzylchlorid (CONRAD, REINBACH, B. 35, 516). — Prismatische Krystalle (aus Eisessig). F: 157°. Schwer löslich in Methylalkohol, Äther. — Wird von Zinkstaub in Eisessig-Salzsäure zu 3-Anilino-2-oxo-1.2.3.4-tetrahydro-chinolin-carbonsäure-(3)-methylester (Syst. No. 3442) reduziert.

#### 4. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{11}H_{13}O_4$ .

1. *Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl-glutarsäure*  $C_{11}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 878).

$\beta$ -[3-Amino-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Bei der Reduktion von  $\beta$ -[3-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÖTZ, J. pr. [2] 75, 513; MEERWEIN, SCHROETER, B. 40, 1587) oder mit Schwefelammonium (M., SCH.). Man reduziert 3-Nitro-benzaldimalonsäure-tetraäthylester (Bd. IX, S. 1000) in Alkohol mit amalgamiertem Aluminium und verseift den erhaltenen 3-Amino-benzaldimalonsäure-tetraäthylester mit Salzsäure (K., J. pr. [2] 75, 512). — Nadeln (aus schwefelwasserstoffhaltigem Wasser). F: 214,5° (Zers.) (M., SCH.). —  $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$ . Krystalle (aus Wasser). F: 100–101° (K.).

Dimethylester  $C_{13}H_{17}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Oktaeder (aus Benzol + Petroläther). F: 46° (MEERWEIN, SCHROETER, B. 40, 1587).

$\beta$ -[4-Amino-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Bei der Reduktion von  $\beta$ -[4-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879) mit Zinnchlorür und Salzsäure (SCHROETER, MEERWEIN, B. 35, 2075; KÖTZ, J. pr. [2] 75, 515) oder mit Schwefelwasserstoff in ammoniakalischer Lösung bei 60° (SCH., M.). — Nadeln (aus Wasser). F: 217° (Zers.) (SCH., M.). — Kupfersalz. Hellgrüner Niederschlag (SCH., M.). —  $C_{11}H_{13}O_4N + HCl$ . Krystallinisch (SCH., M.). F: 224–225° (K.).

Dimethylester  $C_{13}H_{17}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . Blättchen (aus Benzol-Petroläther). F: 63° (SCHROETER, MEERWEIN, B. 35, 2075).

$\beta$ -[4-Acetamino-phenyl]-glutarsäure-dimethylester  $C_{15}H_{19}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Beim Behandeln von  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-glutarsäure-dimethylester mit Essigsäureanhydrid (SCHROETER, MEERWEIN, B. 35, 2075). — Blätter (aus Wasser). F: 103°.

$\beta$ -[2-Nitro-4-amino-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{12}O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Bei energischer Behandlung der ammoniakalischen Lösung von  $\beta$ -[2,4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 880) mit Schwefelwasserstoff (SCHROETER, MEERWEIN, B. 36, 2675). — Rote fächerartige Krystalle. F: 185°. — Liefert beim Entamidieren  $\beta$ -[2-Nitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 879).

$\beta$ -[2,4-Diamino-phenyl]-glutarsäure  $C_{11}H_{14}O_6N_2 = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Durch Reduktion von 5 g  $\beta$ -[2,4-Dinitro-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 880) mit 35 g Zinnchlorür in alkoh.-salzsaurer Lösung (SCHROETER, MEERWEIN, B. 35, 2077). — Krystallinisch. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $CuC_{11}H_{12}O_4N_2 + H_2O$ .

2. *Aminoderivate der Methyl-benzyl-malonsäure*  $C_{11}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 881).

Methyl-[ $\alpha$ -benzalamino-benzyl]-malonsäure-äthylester-nitril,  $\beta$ -Benzalamino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-isobuttersäure-äthylester  $C_{20}H_{20}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-äthylester (Bd. II, S. 630) und Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) in alkoh. Lösung (BECCARI, C. 1903 II, 713). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 195° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser.

Methyl-[ $\alpha$ -benzalamino-benzyl]-malonsäure-amid-nitril,  $\beta$ -Benzalamino- $\beta$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-isobuttersäure-amid  $C_{18}H_{17}ON_3 = C_6H_5 \cdot CH(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-äthylester und 2 Mol.-Gew. Ammoniak (neben einem bei 210° schmelzenden Isomeren) (BECCARI, C. 1903 II, 713). Aus 2 Mol.-Gew. Benzaldehyd, 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-amid (Bd. II, S. 630) und Ammoniak (B.). Aus 1 Mol.-Gew.  $\alpha$ -Cyan-propionsäure-amid und 1 Mol.-Gew. Hydrobenzamid in Alkohol (B.). — Nadelförmige Krystalle (aus Alkohol). F: 198° (Zers.). Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, weniger löslich in Chloroform, Äther und Benzol. Durch Alkalien und verdünnte Säuren spaltbar unter Bildung von Benzaldehyd und Ammoniak.

3. *Aminoderivat der 2,4,6-Trimethyl-isophthalsäure*  $C_{11}H_{12}O_4 = (CH_3)_2C_6H(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 884).

5-Amino-2,4,6-trimethyl-isophthalsäure-dinitril, *eso*-Amino-mesitylen-*eso*-dicarbonsäure-dinitril  $C_{11}H_{11}N_2 = H_2N \cdot C_6(CH_3)_3(CN)_2$ . B. Aus *eso*-Nitro-mesitylen-*eso*-dicarbonsäure-dinitril (Bd. IX, S. 884) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÜSTER, STALLBERG, A. 278, 222). — Blättchen (aus Alkohol). F: 261°.

5. *Aminoderivat der  $\beta$ -p-Tolyl-glutarsäure*  $C_{12}H_{14}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 887).

$\beta$ -[5-Nitro-3-amino-4-methyl-phenyl]-glutarsäure  $C_{12}H_{14}O_6N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(CH_3) \cdot CH(CH_2 \cdot CO_2H)_2$ . B. Man macht eine Lösung von  $\beta$ -[3,5-Dinitro-4-methyl-phenyl]-glutarsäure (Bd. IX, S. 887) mit Ammoniak schwach alkalisch, erhitzt auf 70° und behandelt ohne weiteres Erhitzen mit Schwefelwasserstoff (AVERY, UPSON, Am. Soc. 30, 1427). — Gelblichbraune Nadeln (aus Wasser). F: 201°. —  $Ag_2C_{12}H_{12}O_6N_2$ .

## e) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ .

1. *Aminoderivate der Dicarbonsäuren*  $C_{10}H_8O_4$ .

1. *Aminoderivate der Benzalmalonsäure*  $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CH: C(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 891).

4-Dimethylamino-benzalmalonsäure-dinitril  $C_{12}H_{12}N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH: C(CN)_2$ . B. Aus molekularen Mengen 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) und Malonitril in Alkohol bei Gegenwart von etwas Soda (WALTER, B. 35, 1320) oder in Gegenwart von Piperidin (SACHS, LEWIN, B. 35, 3577). — Orangefarbene Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 179° (W.), 179°–180° (S., L.). Leicht löslich in warmem Alkohol, Benzol, Chloroform, schwer in Äther; kaum löslich in Wasser (W.); löslich in konz. Schwefelsäure farblos, in verdünnter hellgelb (S., L.). — Färbt in essigsaurer Lösung Wolle intensiv gelb (S., L.).

4-Diäthylamino-benzalmalonsäure-amid-nitril  $C_{14}H_{17}ON_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH: C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd (S. 36) mit Cyanacetamid (Bd. II, S. 589) beim Erhitzen mit einigen Tropfen Piperidin (SACHS, MICHAELIS, B. 39, 2171). — Citronen-

gelbe Prismen (aus wenig Alkohol). F: 134,5°. Unlöslich in Wasser und Petroläther, schwer löslich in Äther, leichter in Alkohol, Methylalkohol, Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester.

**4-Diäthylamino-benzalmalonsäure-dinitril**  $C_{14}H_{18}N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN)_2$ . B. Aus 4-Diäthylamino-benzaldehyd und Malonitril in wenig Alkohol in Gegenwart von etwas Piperidin (S., M., B. 39, 2169). — Gelbrote Prismen (aus Alkohol). F: 130°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Petroläther, leicht in Chloroform, Benzol, Äther, Eisessig und Alkohol.

**$\beta$ -Amino-benzalmalonsäure**  $C_{10}H_8O_4N = C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(CO_2H)_2$ . Derivate, die sich von der desmotropen Form  $C_6H_5 \cdot C : (NH) \cdot CH(CO_2H)_2$  (Imid der Benzoylmalonsäure) ableiten lassen, sind auf Grund dieser Formulierung eingeordnet, z. B.  **$\beta$ -Amino-benzalmalonsäure-methylester-nitril**,  **$\beta$ -Amino- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-methylester**  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  als  **$\beta$ -Imino- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure-methylester**  $C_6H_5 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (Bd. X, S. 861),  **$\beta$ -Methylamino-benzalmalonsäure-methylester-nitril**,  **$\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-methylester**  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  als  **$\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -cyan-hydrozimtsäure-methylester** (Bd. X, S. 861),  **$\beta$ -Anilino-benzalmalonsäure-diäthylester**  $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot C_2H_5) : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  als  **$\beta$ -Phenylimino-benzylmalonsäure-diäthylester**  $C_6H_5 \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Bd. XII, S. 536),  **$\beta$ -o und p-Toluidino-benzalmalonsäure-diäthylester**  $C_6H_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  als  **$\beta$ -o und p-Tolylimino-benzylmalonsäure-diäthylester**  $C_6H_3 \cdot C : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Bd. XII, S. 825 und 973),  **$\beta$ -( $\alpha$  und  $\beta$ -Naphthylamino)-benzalmalonsäure-diäthylester**  $C_6H_3 \cdot C(NH \cdot C_{10}H_7) : C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  als  **$\beta$ -( $\alpha$  und  $\beta$ -Naphthylimino)-benzylmalonsäure-diäthylester**  $C_6H_3 \cdot C : N \cdot C_{10}H_7 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  (Bd. XII, S. 1251 und 1304).

**2.4-Bis-dimethylamino-benzalmalonsäure-äthylester-nitril**, **2.4-Bis-dimethylamino- $\alpha$ -cyan-zimtsäure-äthylester**  $C_{16}H_{21}O_5N_2 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Erwärmen von 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd (S. 40) mit Cyanessigsäure-äthylester (Bd. II, S. 585) in Alkohol in Gegenwart einiger Tropfen konz. Sodälösung (SACHS, APPENZELLER, B. 41, 101). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 110–112°. Unlöslich in Wasser, Äther, Petroläther, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester.

**2.4-Bis-dimethylamino-benzalmalonsäure-dinitril**  $C_{14}H_{16}N_4 = [(CH_3)_2N]_2C_6H_3 \cdot CH : C(CN)_2$ . B. Aus 2.4-Bis-dimethylamino-benzaldehyd und Malonitril in Alkohol in Gegenwart von Piperidin (S., A., B. 41, 102). — Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 166°. Kaum löslich in Wasser, sehr wenig in Äther und Ligroin, sonst leicht löslich.

**2. Aminoderivat der  $\alpha$ -[2-Carboxy-phenyl]-acrylsäure**  $C_{10}H_8O_4 = CH_2 : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 899).

**$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -[2-carbäthoxy-phenyl]-acrylsäure-äthylester**,  **$\alpha$ -Anilinomethylenhomophthalsäure-diäthylester**  $C_{20}H_{21}O_6N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  **$\beta$ -Phenylimino- $\alpha$ -[2-carbäthoxy-phenyl]-propionsäure-äthylester** ( **$\alpha$ -Phenyliminomethyl-homophthalsäure-diäthylester**)  $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. XII, S. 537.

## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{11}H_{10}O_4$ .

**1. Aminoderivat der  $\gamma$ -Phenyl-vinylmalonsäure (Styrylmalonsäure)**  $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 901).

**$\gamma$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-vinylmalonsäure-äthylester-nitril**,  **$\gamma$ -Amino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-vinylessigsäure-äthylester**  $C_{13}H_{14}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot C(NH_2) : CH \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  **$\gamma$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure-äthylester**  $C_6H_5 \cdot C : (NH) \cdot CH_2 \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 865.

**2. Aminoderivat der  $\gamma$ -Phenyl-äthylidenmalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

**$\beta$ -Amino- $\gamma$ -phenyl-äthylidenmalonsäure-mononitril**,  **$\beta$ -Amino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-crotonsäure**  $C_{11}H_{10}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  **$\beta$ -Imino- $\gamma$ -phenyl- $\alpha$ -cyan-buttersäure**  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 866.

**3. Aminoderivat der 2-Methyl-benzalmalonsäure**  $C_{11}H_{10}O_4 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 902).

**$\beta$ -Amino- $\beta$ -o-tolyl- $\alpha$ -cyan-acrylsäure-äthylester**  $C_{13}H_{14}O_5N_2 = CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  **$\beta$ -Imino- $\beta$ -o-tolyl- $\alpha$ -cyan-propionsäure-äthylester**  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 868.

4. *Aminoderivat der 3-Phenyl-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)*  $C_{11}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C_2H_3(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 903).

3-[x-Amino-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{11}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_3(CO_2H)_2$ . B. Durch Reduktion der 3-[x-Nitro-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 904) mit Ferrosulfat bei Gegenwart von Ammoniak (BUCHNER, PERKEL, B. 36, 3780). — Krystalldrusen. Bräunt sich bei 220°, schmilzt nicht bis 300°. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in zuerst alkalischer, schließlich schwach schwefelsaurer Lösung die trans-Form der Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Bd. IX, S. 971). —  $C_{11}H_{11}O_4N + HCl$ . Nadeln. Schmilzt bei 198° unter Zersetzung.

Dimethylester  $C_{13}H_{15}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_2H_3(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus 3-[x-Amino-phenyl]-cis-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) mit Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (B., P., B. 36, 3781). —  $C_{13}H_{15}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt bei 204° unter Zersetzung.

### 3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{13}H_{13}O_4$ .

1. *Aminoderivat der γ-Phenyl-propylidenmalonsäure*  $C_{13}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2) \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

β-Amino-γ-methyl-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2) \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-valeriansäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot CH(CH_2) \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 869.

2. *Aminoderivat der γ-o-Tolyl-äthylidenmalonsäure*  $C_{13}H_{13}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

β-Amino-γ-o-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit β-Imino-γ-o-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 870.

3. *Aminoderivat der γ-m-Tolyl-äthylidenmalonsäure*  $C_{13}H_{13}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

β-Amino-γ-m-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit β-Imino-γ-m-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 870.

4. *Aminoderivat der γ-p-Tolyl-äthylidenmalonsäure*  $C_{13}H_{13}O_4 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

β-Amino-γ-p-tolyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester  $C_{14}H_{16}O_2N_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit β-Imino-γ-p-tolyl-α-cyan-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 870.

4. *Aminoderivat der γ-Phenyl-butylidenmalonsäure*  $C_{13}H_{14}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2)_2 \cdot CH : C(CO_2H)_2$ .

β-Amino-γ-äthyl-γ-phenyl-α-cyan-crotonsäure-äthylester  $C_{15}H_{18}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(CH_2)_2 \cdot C(NH_2) : C(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit β-Imino-γ-phenyl-α-cyan-n-capronsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot CH(CH_2)_2 \cdot C : (NH) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 871.

## f) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ .

1. *Aminoderivate der Cinnamalmalonsäure*  $C_{13}H_{12}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 912).

2-Amino-cinnamalmalonsäure  $C_{13}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-cinnamalmalonsäure (Bd. IX, S. 913) mit Ferrosulfat und Ammoniak (FACER, B. 40, 3901). — Orangegelbe Nadeln. F: 175°. —  $NH_4C_{13}H_{11}O_4N$ . Orangegelbe Nadeln. Wird beim Trocknen orangefarben und zersetzt sich im Vakuum bei 90° unter Aufkochen.

4-Amino-cinnamalmalonsäure  $C_{13}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CH : C(CO_2H)_2$ . B. Durch Reduktion von 4-Nitro-cinnamalmalonsäure (Bd. IX, S. 914) mit Ferrosulfat und Ammoniak (FACER, B. 40, 3901). — Braune Nadeln. F: 190°. Löslich in Essigsäure und in alkoh. Salzsäure mit roter Farbe. — Das braunrote Ammoniumsalz ist sehr wenig löslich.

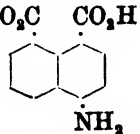
**2. Aminoderivate der  $\alpha,\alpha'$ -Benzal-di-crotonsäure  $C_{15}H_{16}O_4 = C_6H_5 \cdot CH[C(CO_2H):CH \cdot CH_3]_2$ .**

$\alpha,\alpha'$ -Benzal-bis- $[\beta$ -amino-crotonsäure-nitril]  $C_{15}H_{16}N_4 = C_6H_5 \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$  ist desmotrop mit Benzal-bis-[imino-buttersäure-nitril]  $C_6H_5 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$ , Bd. X, S. 905.

$\alpha,\alpha'$ -[3-Nitro-benzal]-bis- $[\beta$ -amino-crotonsäure-nitril]  $C_{15}H_{16}O_2N_5 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$  ist desmotrop mit [3-Nitro-benzal]-bis-[imino-buttersäure-nitril]  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$ , Bd. X, S. 905.

**g) Aminoderivate der Dicarbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_4$ .****1. Aminoderivat der Naphthalsäure  $C_{12}H_8O_4 = C_{10}H_6(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 918).**

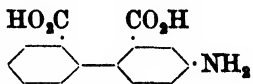
**4-Amino-naphthalin-dicarbonsäure-(1.8), 4-Amino-naphthal-säure  $C_{12}H_8O_4N$** , s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst 4-Nitro-naphthal-säure (Bd. IX, S. 920) oder deren Anhydrid (Syst. No. 2482) in Alkohol und gießt in eine Lösung von 4 Tln. Zinnchlorür in 4 Tln. Salzsäure (D: 1,19), darauf erhitzt man 1 Stunde zum Sieden (GRAEBE, BRIONES, A. 327, 83). — F: 200°. Bei der Destillation des Natriumsalzes mit Kalk entsteht  $\alpha$ -Naphthylamin.

**2. Aminoderivat der  $\alpha,\alpha'$ -Cinnamal-di-crotonsäure  $C_{17}H_{18}O_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[C(CO_2H):CH \cdot CH_3]_2$ .**

$\alpha,\alpha'$ -Cinnamal-bis- $[\beta$ -amino-crotonsäure-nitril]  $C_{17}H_{18}N_4 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[C(CN):C(CH_3) \cdot NH_2]_2$  ist desmotrop mit  $\alpha,\alpha'$ -Cinnamal-bis- $[\beta$ -imino-buttersäure-nitril]  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH[CH(CN) \cdot C(CH_3):NH]_2$ , Bd. X, S. 908.

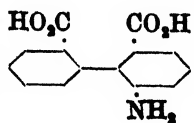
**h) Aminoderivate der Dicarbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_4$ .****1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_4$ .****1. Aminoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')  $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 922).**

**4-Amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4-Amino-diphen-säure  $C_{14}H_{11}O_4N$** , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4-Nitro-diphenylsäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (STRASBURGER, B. 16, 2347; J. SCHMIDT, AUSTIN, B. 36, 3733). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 277° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser (J. SCHM., AV.). — Beim Destillieren des salzsauren Salzes mit Kalk entsteht 2-Amino-fluoren (Bd. XII, S. 1331) (Str.). Läßt sich diazotieren; die Diazoniumsalzlösung gibt beim Verkochen 4-Oxy-diphen-säure (Bd. X, S. 527) (J. SCHM., SCHALL, B. 38, 3770), bei der Einw. von Kupferchlorür in konz. Salzsäure 4-Chlor-diphen-säure (Bd. IX, S. 924) (J. SCHM., SCHALL, B. 39, 3895). 4-Amino-diphen-säure liefert beim Kochen mit Acetonylaceton (Bd. I, S. 788) bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol im Wasserstoffstrom N-[2.2'-Dicarboxy-diphenyl-(4)]- $\alpha,\alpha'$ -dimethyl-pyrron (Syst. No. 3048); analog wie Acetonylaceton reagiert  $\beta$ -Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) (J. SCHM., SCHALL, B. 40, 3005). —  $C_{14}H_{11}O_4N + HCl$ . Blättchen (Str.).



**x,x-Dinitro-5-amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')  $C_{14}H_9O_6N_3 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot (CO_2H)_2$** . *B.* Man kocht 3-Amino-phenanthrenchinon (S. 220) mit Eisessig und Essigsäure-anhydrid, gibt zu der Lösung Salpetersäure (D: 1,35) und kocht eine Viertelstunde; man gießt in Wasser und dampft die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade ein (J. SCHMIDT, SÖLL, B. 41, 3695). — Platten (aus Wasser). F: 200—201° (Zers.). Löslich in Wasser und Alkalien mit gelber Farbe.

**6-Amino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 6-Amino-diphen-säure  $C_{14}H_{11}O_4N$** , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 6-Nitro-diphenylsäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (J. SCHMIDT, KÄMPF, B. 36, 3738). — Nadeln. Schmilzt nicht bei 300°; sehr wenig löslich in Wasser (J. SCHM., K.). — Nicht diazotierbar (J. SCHM., SCHALL, B. 38, 3769).



**4.4'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.4'-Diamino-diphenyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')**  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$   
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 4.4'-Dinitro-diphenylsäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (STRUBE, B. 10, 76; SCHULTZ, A. 196, 26). Bei mehrstündigem Kochen von Azoxybenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2214) mit Zinn und Salzsäure (GRIESS, B. 7, 1609; vgl. KUSSEROW, B. 23, 913). Aus Azobenzol-dicarbonsäure-(3.3') (Syst. No. 2139) mit Zinn und Salzsäure (SCHULTZ, A. 196, 19). Beim Kochen von Hydrazobenzol-dicarbonsäure-(3.3') mit Zinnchlorürlösung auf dem Wasserbade, neben anderen Produkten (KUSSEROW, B. 23, 913). Man kocht 5 kg 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) mit 25 kg Natronlauge von 40° B $\epsilon$  und 40 kg Wasser, bis eine abgekühlte Probe an Äther nichts mehr abgibt, setzt ca. 5 kg Zinkstaub bis zur Entfärbung zu, säuert mit ca. 36 kg roher Salzsäure an und filtriert; auf dem Filter bleibt das sehr schwer lösliche salzsaure Salz der Diphenylin-dicarbonsäure-(4.2') (?) (S. 568); aus dem Filtrat fällt man das gelöste Zink mit Soda; man versetzt das sodaalkalische Filtrat mit Natriumacetat und fällt die 4.4'-Diamino-diphenylsäure mit Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 69541; *Frdl.* 3, 26). Man nitriert Phenanthrenchinon (Bd. VII, S. 796) mit rauchender Salpetersäure, oxydiert das entstandene Gemisch von 2.7-Dinitro-phenanthrenchinon und 2.5-Dinitro-phenanthrenchinon<sup>1)</sup> mit Natriumdichromat und Schwefelsäure zu 4.4'-Dinitro-diphenylsäure und 4.6'-Dinitro-diphenylsäure (vgl. Bd. IX, S. 925 Anm. 1, sowie KUHN, ALBRECHT, A. 455 [1927], 281) und reduziert mit Zinn und rauchender Salzsäure; löst man die entstandenen salzsauren Salze der 4.4'- und 4.6'-Diamino-diphenylsäure in heißem Wasser und läßt die Lösung 1—2 Tage stehen, so scheidet sich die 4.6'-Diamino-diphenylsäure infolge Dissoziation ihres salzsauren Salzes vollständig ab; man dampft das Filtrat davon nach dem Entzinnen durch Schwefelwasserstoff ein und erhält das Bis-hydrochlorid der 4.4'-Diamino-diphenylsäure (J. SCHMIDT, SCHALL, B. 38, 3771; J. SCHM., Privatmitteilung). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2}$  H $_2$ O (aus Wasser) (GR.). Kaum löslich in Äther, schwer in Wasser und Alkohol (GR.). Zersetzt sich bei 170° unter teilweisem Schmelzen und Bildung einer amorphen unlöslichen Aminosäure, die beim Erhitzen mit Kalk 2.7-Diamino-fluoren (Bd. XIII, S. 266), aber kein Benzidin liefert (SCHULTZ, A. 196, 31; 203, 99; vgl. GR.). Zerfällt beim Erhitzen mit Ätzkalk oder Ätzbaryt in Kohlendioxyd, Benzidin (Bd. XIII, S. 214) und 2.7-Diamino-fluoren, während beim Erhitzen des Bariumsalzes mit Ätzbaryt fast nur Benzidin entsteht (SCHU., A. 196, 29, 30; 203, 99; vgl. GR.). Beim Erhitzen der 4.4'-Diamino-diphenylsäure mit Natronkalk wird fast gar kein Benzidin, sondern im wesentlichen 2.7-Diamino-fluoren erhalten, gleichzeitig tritt Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak ein (SCHU., A. 196, 30; 203, 99; vgl. STRUBE). Läßt sich diazotieren; die Lösung des Bis-diazoniumchlorids gibt beim Verkochen 4.4'-Dioxy-diphenylsäure (Bd. X, S. 565) (J. SCHM., SCHALL, B. 38, 3771) und beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure 4.4'-Dijod-diphenylsäure (Bd. IX, S. 924) (SCHU., A. 196, 21). Verwendung von 4.4'-Diamino-diphenylsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: PAUL, D. R. P. 41819; *Frdl.* 1, 505; BEYER & KEGEL, D. R. P. 44089; *Frdl.* 2, 247. 4.4'-Diamino-diphenylsäure gibt beim Kochen mit Acetylaceton (Bd. I, S. 788) in Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat die Verbindung

$\text{HO}_2\text{C} \quad \text{CO}_2\text{H}$   
 $\text{HC}:\text{C}(\text{CH}_3)_2 \quad \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{C}(\text{CH}_3)_2:\text{CH}$  (Syst. No. 3048); analog wie Acetylaceton reagiert Diacetbernsteinsäureester (Bd. III, S. 841) (J. SCHM., SCHALL, B. 40, 3007). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (GRIESS). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 + 2 \text{HCl}$ . Säulen (GR.). —  $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2 + 2 \text{HCl} + \text{PtCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Tafeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser (GR.).

**4.6'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 4.6'-Diamino-diphenyl-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2')**  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$   
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2$ , s. nebenstehende Formel<sup>2)</sup>. B. Man reduziert 4.6'-Dinitro-diphenylsäure (Bd. IX, S. 925) mit Zinn und Salzsäure (SCHAD, B. 36, 219; J. SCHMIDT, KÄMPF, B. 36, 3747). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4.4'-Diamino-diphenylsäure (s. o.). — Nadeln (aus der heißen wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Essigsäure). Verkohlt oberhalb 300°, ohne zu schmelzen (SCHAD). Nahezu unlös-

<sup>1)</sup> In Bd. VII, S. 808 auf Grund der damaligen Konstitutionsauffassung als 4.5-Dinitro-phenanthrenchinon aufgeführt.

<sup>2)</sup> Benifferung der vom Namen „Diphenylin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. XIII, S. 211.

<sup>3)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDERNESS, KEMMER, Soc. 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, A. 455 [1927], 281 und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.





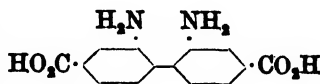
saurem Alkali in wäbr. Lösung, so bildet sich ein Glycinderivat, welches sich in eine indigoartig konstituierte Verbindung überführen läßt (MORR, *Chem. N.* 86, 277; Höchster Farbw., D. R. P. 168301; *C.* 1906 I, 1204). — Platindoppelsalz. Hellgelbe, in kaltem Wasser unlösliche Nadeln (G., *B.* 7, 1612).

**4.4'-Bis-acetamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')**  $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [-C_6H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Durch Schütteln von Benzidin-dicarbonsäure-(3.3') in gut gekühlter, konzentrierter und stark ätzalkalischer Lösung mit Essigsäureanhydrid (BÜLOW, v. REDEN, *B.* 31, 2582). — F: 300° (unscharf). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol.

**4.4'-Bis-benzamino-diphenyl-dicarbonsäure-(3.3')**  $C_{22}H_{20}O_6N_2 = [-C_6H_5(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus Benzidin-dicarbonsäure-(3.3') mit Benzoylchlorid und Natronlauge (B., v. R., *B.* 31, 2582). — F: 302—304°. Sehr wenig löslich. —  $(NH_4)_2C_{22}H_{20}O_6N_2 + 2H_2O$ .

**5. Aminoderivate der Diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')**  $C_{14}H_{10}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 927).

**2.2'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')**  
 $C_{14}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2.2'-Dinitro-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') (Bd. IX, S. 928) mit Zinn und konz. Salzsäure (JAKUBOWSKI, NIEMENTOWSKI, *B.* 42, 650). — Gelbe Blättchen (aus Alkohol oder Wasser). F: 307—309°. Fast unlöslich in Wasser, Chloroform, schwer löslich in Aceton, Eisessig; ca. 5 g lösen sich in 1 l Alkohol. — Gibt beim Erhitzen mit Arsensäure, Glycerin und konz. Schwefelsäure Dichinolyl-(8.8')-dicarbonsäure-(5.5') (Syst. No. 3678). —  $C_{14}H_{12}O_4N_2 + HCl$ . Unlöslich in kaltem Wasser.



**2.2'-Bis-acetamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4')**  $C_{18}H_{16}O_6N_2 = [-C_6H_5(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Durch kurzes Kochen der 2.2'-Diamino-diphenyl-dicarbonsäure-(4.4') mit 3 Tln. Essigsäureanhydrid und 1 Tl. geschmolzenem Natriumacetat (J., N., *B.* 42, 651). — Säulen (aus verd. Alkohol). F: 250°. Unlöslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol und Aceton. Unlöslich in verd. Säuren, löslich in Alkalien.

## 2. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{15}H_{12}O_4$ .

**1. Aminoderivate der Diphenylmalonsäure**  $C_{15}H_{12}O_4 = (C_6H_5)_2C(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 928).

**4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester**  $C_{31}H_{30}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-dimethylester (S. 641) und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid (GUYOT, MICHEL, *C. r.* 148, 231). — Blättchen. F: 166°. — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-essigsäure (S. 540) übergeführt.

**4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester**  $C_{33}H_{30}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid (G., M., *C. r.* 148, 231). — Blättchen (aus Alkohol). F: 93°. — Wird durch alkoh. Kalilauge in 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-essigsäure übergeführt.

**4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester**  
 $C_{29}H_{30}O_4N_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ | \\ (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \end{array} > C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-dimethylester und Diäthylanilin oder aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-dimethylester und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid (G., M., *C. r.* 148, 231). — Nadeln. F: 121°.

**4-Dimethylamino-4'-diäthylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester**  
 $C_{31}H_{30}O_4N_2 = \begin{array}{c} (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \\ | \\ (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \end{array} > C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Diäthylanilin oder aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid (G., M., *C. r.* 148, 231). — Krystalle. F: 82°.

**4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester**  $C_{33}H_{34}O_4N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . *B.* Aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-dimethylester und Diäthylanilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid (G., M., *C. r.* 148, 231). — Prismen. F: 98°.

**4.4'-Bis-diäthylamino-diphenylmalonsäure-diäthylester**  $C_{35}H_{34}O_4N_2 = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester und Diäthylanilin in Gegenwart von Phosphoroxchlorid (G., M., *C. r.* 148, 231). — Prismen. F: 83,5°.

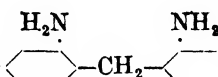


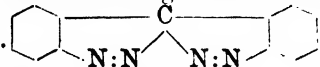
Verbindung  $(C_{17}H_{10}O_2N_2)_x$ . B. Man schmilzt 4,4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)] mit Kali bei 240—270° und behandelt die in Wasser gelöste Schmelze mit Luft (H., C. 1903 II, 835). — Grüner und dunkler als Indigo. Nicht schmelzbar und nicht sublimierbar. Etwas löslich in Eisessigschwefelsäure, sonst unlöslich. — Läßt sich zu einer Leukoverbindung reduzieren. Ist schwerer sulfurierbar als Indigo.

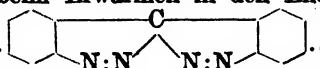
**4,4'-Bis-[carbomethoxymethyl-amino]-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3')-dimethylester**, **4,4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)-dimethylester]**  $C_{23}H_{26}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3]_2$ . B. Aus 4,4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)] mit chlorwasserstoffhaltigem Methylalkohol (H., C. 1903 II, 835). — Nadeln, die bei 142—143° erweichen. Schwer löslich in Äther, Ligroin, sehr leicht in Aceton, Chloroform.

**4,4'-Bis-[carbäthoxymethyl-amino]-diphenylmethan-dicarbonsäure-(3,3')-diäthylester**, **4,4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)-diäthylester]**  $C_{27}H_{34}O_8N_2 = CH_2[C_6H_3(NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Man erhitzt 195 g Phenylglycin-o-carbonsäure (S. 348) mit 40 g 40%iger Formaldehydlösung, 1000 g absol. Alkohol und 400 g gesättigter alkoh. Salzsäure 8—10 Stunden am Rückflußkühler; das beim Erkalten auskristallisierende Estergemisch wird mit Sodalösung gewaschen und mit Äther ausgezogen; die äther. Lösung hinterläßt beim Verdunsten den 4,4'-Methylen-bis-[phenylglycin-carbonsäure-(2)-diäthylester] (H., C. 1903 II, 835). — Nadeln (aus Alkohol). F: 113—114°. Leicht löslich in Chloroform, Aceton, Benzol, heißem Alkohol, weniger in Ligroin. Die alkoh. Lösung fluoresciert blau.

**4. Aminoderivate der Diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')**  $C_{15}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 929).

**2,2'-Diamino-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')**  $C_{15}H_{14}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des Diäthylesters (s. u.) (DUVAL, HO<sub>2</sub>C ·  · CO<sub>2</sub>H (C. r. 141, 199; Bl. [4] 7, 680). — Krystalle (aus Alkohol). F: 329°; schwer löslich in kaltem Äther, Aceton, Alkohol; leicht löslich in Säuren und Alkalien (D., C. r. 141, 199; Bl. [4] 7, 680). — Läßt sich durch Diazotieren und Zersetzung der Diazoverbindung in der Wärme in die Endo-bisazo-diphenylmethan-dicarbonsäure

$HO_2C \cdot$   · CO<sub>2</sub>H (Syst. No. 4173) überführen (D., C. r. 146, 1408; Bl. [4] 7, 856).

**Diäthylester**  $C_{19}H_{22}O_4N_2 = CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5]_2$ . B. Durch Reduktion von 2,2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-diäthylester (Bd. IX, S. 930) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung (D., C. r. 144, 1223; Bl. [4] 7, 680). — Nadeln (aus Alkohol). F: 150° (MAQUENNEScher Block); löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigsäure, schwer löslich in Ligroin (D., C. r. 144, 1223; Bl. [4] 7, 680). — Liefert beim Diazotieren zunächst unter Gelbfärbung der Flüssigkeit die entsprechende Tetrazoverbindung, die langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen in den Endo-bisazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-diäthylester  $C_9H_5 \cdot O_2C \cdot$   · CO<sub>2</sub> · C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (Syst. No. 4173) übergeht (D., C. r. 144, 1223; Bl. [4] 7, 855).

**Dinitril, 2,2'-Diamino-4,4'-dicyan-diphenylmethan**  $C_{15}H_{12}N_4 = CH_2[C_6H_3(NH_2) \cdot CN]_2$ . B. Durch Reduktion des 2,2'-Dinitro-diphenylmethan-dicarbonsäure-(4,4')-dinitrils (Bd. IX, S. 930) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D., C. r. 146, 1325; Bl. [4] 7, 859). — Hellgelbe Krystalle (aus Alkohol). F: 236°; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (D., C. r. 146, 1325; Bl. [4] 7, 859). — Liefert beim Diazotieren in der Hauptsache Endo-bisazo-diphenylmethan-dicarbonsäure-dinitril (D., C. r. 146, 1408; Bl. [4] 7, 859).

### 3. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$ .

**1. Aminoderivat der Dibenzyl-dicarbonsäure-(4,4')**  $C_{16}H_{14}O_4 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 934).

**α-Dimethylamino-dibenzyl-dicarbonsäure-(4,4')**  $C_{18}H_{20}O_4N = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 1 Tl. 4-Chlormethyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 498) mit 1 Tl. N,N-Dimethyl-benzylamin-carbonsäure-(4) (S. 488) und Natronlauge; man neutralisiert nahezu mit Salzsäure und säuert mit Essigsäure an (FRIEDLÄNDER, MOSCZYK, B. 28, 1143). — Nadeln (aus Wasser). F: 268—270°. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Essigsäure. — Das Hydrochlorid schmilzt bei 227°. — Das Pikrat schmilzt bei 212°. —  $2 C_{18}H_{20}O_4N + 2 HCl + PtCl_4$ .

2. *Aminoderivate der  $\beta,\beta$ -Diphenyl-isobornsteinsäure*  $C_{16}H_{14}O_4 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 935).

**$\beta,\beta$ -Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-isobornsteinsäure, 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure**  $C_{30}H_{24}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO_2H)_2$ . Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* 146, 1042; *A. ch.* [8] 18, 417. — B. Durch Verseifen ihres Diäthylesters (s. u.) (F., *C. r.* 144, 644). Aus Malonsäure und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) (F., *C. r.* 146, 1042). — Krystalle ohne scharfen Schmelzpunkt; unlöslich oder sehr wenig löslich in Wasser, Benzol, Petroläther, schwer in siedendem Alkohol; löslich in Säuren und Alkalien (F., *C. r.* 144, 644). 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure und ihre Salze lösen sich in kalter Essigsäure farblos auf; beim Erhitzen färben sich diese Lösungen blau; 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylmalonsäure wird durch siedende 30%ige Schwefelsäure in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylessigsäure (S. 543) übergeführt (F., *C. r.* 144, 644). — Salze: F., *C. r.* 144, 644.  $Na_2C_{30}H_{22}O_4N_2$ . Silberglänzende alkoholhaltige Blättchen (aus Alkohol), die beim Trocknen matt werden. —  $K_2C_{30}H_{22}O_4N_2$ . Glänzende alkoholhaltige Nadeln (aus Alkohol), die beim Trocknen matt werden. —  $CaC_{30}H_{22}O_4N_2$ . Silberglänzende wasserhaltige Krystalle, die beim Trocknen weiß werden. —  $BaC_{30}H_{22}O_4N_2$ . Farblose wasserhaltige Blättchen, die beim Trocknen weiß werden. —  $PbC_{30}H_{22}O_4N_2$ . Weißer Niederschlag.

Dimethylester  $C_{32}H_{28}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Analog der des Diäthylesters (F., *A. ch.* [8] 18, 568). — F: 176–177°.

Diäthylester  $C_{34}H_{32}O_4N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Malonsäurediäthylester (F., *C. r.* 144, 644; *A. ch.* [8] 18, 564). — Nadeln. F: 128–130°. —  $C_{24}H_{32}O_4N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ .

4. *Aminoderivate der Dibenzylmalonsäure*  $C_{17}H_{16}O_4 = (C_6H_5 \cdot CH_2)_2C(CO_2H)_2$  (Bd. IX, S. 937).

**4,4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-diäthylester**  $C_{21}H_{26}O_4N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Beim Erwärmen von 4,4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-diäthylester (Bd. IX, S. 939) mit salzsaurem Zinnchlorür (LELLMANN, SCHLEICH, B. 20, 436). — Harzig. F: 60°. —  $C_{21}H_{26}O_4N_2 + 2 HCl$ . —  $C_{21}H_{26}O_4N_2 + H_2SO_4$ . Schuppen. — Oxalat  $C_{21}H_{26}O_4N_2 + C_2H_2O_4$ . Schuppen. —  $C_{21}H_{26}O_4N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Rotbraune Blättchen.

**4,4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-amid-nitril,  $\beta,\beta'$ -Bis-[4-amino-phenyl]- $\alpha$ -cyan-isobuttersäure-amid, 4,4'-Diamino-dibenzylcyanacetamid**  $C_{17}H_{18}ON_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Einw. von Natrium auf eine heiße alkoh. Lösung von 4,4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (s. u.) (ROMEO, MARCHESE, G. 35 I, 130). — Nadeln (aus Alkohol). F: 231°.

**4,4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril**  $C_{17}H_{16}N_4 = (H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN)_2$ . B. Man löst 20 g 4,4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dinitril (Bd. IX, S. 939) in der zur Lösung eben hinreichenden Menge Eisessig, fügt 160 g Salzsäure (D: 1,18) und granuliertes Zinn hinzu und setzt das Erhitzen noch 10 Minuten fort (R., M., G. 35 I, 122). — Krystallisiert aus Alkohol in Nadeln mit 1 Mol. Alkohol, die den Krystallalkohol an der Luft verlieren und bei 159–161° schmelzen. Scheidet sich aus Benzol in Krystallen vom Schmelzpunkt 161–163° ab. Sehr wenig löslich in Wasser, löslich in Benzol, leichter löslich in Alkohol. — Bei der Einw. von Natrium auf die heiße alkoh. Lösung entsteht 4,4'-Diamino-dibenzylcyanacetamid (s. o.). —  $C_{17}H_{16}N_4 + 2 HCl$ . Nadeln. Schmilzt bei 300° noch nicht. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol, Äther, Benzol; sehr wenig löslich in stark salzsaurem Wasser. — Quecksilberchlorid-Doppelsalz. Nadeln. F: 204–206° (Zers.). —  $C_{17}H_{16}N_4 + 2 HCl + PtCl_4 + 2 H_2O$ . Gelbes Krystallpulver.

**4,4'-Bis-acetamino-dibenzylmalonsäure-dinitril**  $C_{21}H_{20}O_6N_4 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2C(CN)_2$ . B. Beim Kochen von 4,4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (R., M., G. 35 I, 125). — Blätter. F: 258–260°. Fast unlöslich in Wasser, Benzol, löslich in Alkohol und Essigsäure.

**x,x'-Dichlor-4,4'-diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril**  $C_{17}H_{14}N_4Cl_2 = (H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH_2)_2C(CN)_2$ . B. Wurde einmal, unter nicht näher bestimmten Bedingungen, neben 4,4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (s. o.) bei der Reduktion von 4,4'-Dinitro-dibenzylmalonsäure-dinitril mit Zinn und Salzsäure in Eisessig erhalten (R., M., G. 35 I, 124). — Nadeln (aus Alkohol oder Xylol). Sintert bei 196°, schmilzt bei 200–201°. Wird an der Luft allmählich rot.

**x,x,x',x'-Tetrabrom-4,4'-diamino-dibenzylmalonsäure-mononitril,  $\beta,\beta'$ -Bis-[x,x-dibrom-4-amino-phenyl]- $\alpha$ -cyan-isobuttersäure, x,x,x',x'-Tetrabrom-4,4'-diamino-dibenzylcyanoessigsäure**  $C_{17}H_{12}O_6N_2Br_4 = (H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CH_2)_2C(CN) \cdot CO_2H$ . B. Aus x,x,x',x'-Tetrabrom-4,4'-bis-diäcetylamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (S. 573) durch

Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge (R., M., G. 35 I, 129). — Krystallinisch. Schmilzt gegen 238°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Benzol, sehr wenig löslich in Xylol, löslich in warmer Essigsäure und in Alkohol.

**x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril**  $C_{17}H_{12}N_4Br_4 = (H_2N \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2)_2C(CN)_2$ . B. Aus einer alkoh. Lösung von 4.4'-Diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril (S. 572) und einer überschüssigen alkoholischen 20%igen Bromlösung (R., M., G. 35 I, 128). — Nadeln (aus Benzol oder Xylol). Schmilzt bei 279—281° und zersetzt sich bei 285°. Fast unlöslich in Wasser und in Alkohol, löslich in Benzol und in Xylol. Löst sich nicht in Säuren.

**x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-bis-diacetylamino-dibenzylmalonsäure-dinitril**  $C_{22}H_{20}O_4N_4Br_4 = [(CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2]_2C(CN)_2$ . B. Bei etwa 2-stdg. Kochen von x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylmalonsäure-dinitril mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid (R., M., G. 35 I, 128). — Nadeln (aus Alkohol). F: 205—206°. Unlöslich in Wasser, Äther, ziemlich löslich in Alkohol, Benzol. — Beim Erhitzen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge entsteht x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-dibenzylcyanessigsäure (S. 572).

## i) Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_nH_{2n-20}O_4$ .

### 1. Aminoderivate der Dicarbonsäuren $C_{16}H_{12}O_4$ .

1. **Aminoderivate der Stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure**  $C_{16}H_{12}O_4 = HO_2C \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 944).

**2.2'(P)-Diamino-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . Zur Formulierung vgl. HELLER, A. 332, 257; 358, 354; 375 [1910], 266. Ist in zwei stereoisomeren Formen,  $\alpha$ -Form und  $\beta$ -Form, bekannt (vgl. H., A. 375, 266).

**$\alpha$ -Form.** B. Beim Verdunsten der wäßr. Lösung von Glyoxylsäure-anil (Bd. XII, S. 515) oder beim Erwärmen der Lösung des Anilinsalzes des Glyoxylsäure-anils mit verd. Essigsäure auf dem Wasserbade (H., A. 332, 255, 278). Entsteht neben der  $\beta$ -Form beim Erhitzen von Dichloressigsäure, die mit Kalilauge neutralisiert wird, und Anilin in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat; das feste Reaktionsprodukt wird wiederholt mit 10%iger Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade erwärmt; aus der heiß filtrierten Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die  $\alpha$ -Form aus; die  $\beta$ -Form bleibt gelöst und kann durch Zusatz von verd. Essigsäure niederschlagen werden (H., A. 332, 253, 268). — Gelb. Amorph. Färbt sich oberhalb 270° dunkel, sintert und bläht sich dann auf. Sehr wenig löslich. Löst sich in heißer 50%iger Essigsäure. Leicht löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Löslich in 35 Tln. heißer 10%iger Natriumacetatlösung und in 400 Tln. dieser Lösung bei 20°. Sehr wenig löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure. Löslich in konz. Salzsäure, unlöslich in verd. Salzsäure. Lagert sich in alkal. Lösung in die  $\beta$ -Form um. Langsam und teilweise erfolgt diese Umwandlung auch beim Aufbewahren der festen Substanz. Elektrische Leitfähigkeit: H., A. 332, 273.

**$\beta$ -Form.** B. Entsteht aus der  $\alpha$ -Form durch Einw. von Alkali (H., A. 332, 274). Eine weitere Bildung s. bei der  $\alpha$ -Form. — Gelb. Amorph. Verhält sich beim Erhitzen wie die  $\alpha$ -Form. Sehr wenig löslich. Löst sich in heißer 50%iger Essigsäure. Löslich in Ätzalkalien und Alkalicarbonaten. Löslich in 15 Tln. heißer 10%iger Natriumacetatlösung und in ca. 71,4 Tln. dieser Lösung bei 20°. Löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure, beim Erkalten scheidet sich die Säure wieder aus. Löslich in kalter verdünnter Salzsäure. Lagert sich beim Aufbewahren teilweise in die  $\alpha$ -Form um. Elektrische Leitfähigkeit: H., A. 332, 273.

**2.2'-Diamino-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure-dinitril, 2.2'-Diamino- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-stilben**  $C_{16}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 2.2'-Dinitro- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-stilben (Bd. IX, S. 945) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H., A. 332, 259, 284). — Gelbe krystallinische Masse (aus Pyridin + Äther). F: 265°. Leicht löslich in Pyridin, Eisessig, sonst sehr wenig löslich. In verd. Säuren farblos löslich.

**2.2'(P)-Bis-methylenamino-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure**  $C_{18}H_{14}O_4N_2 = CH_2:N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot N:CH_2$ . B. Aus der  $\beta$ -Form der 2.2'(?)-Diamino-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure und Formaldehyd in konz. Salzsäure oder in Natriumacetatlösung (H., A. 332, 275). — Gelbe Aggregate. Nur in Soda löslich.

**2.2'(P)-Bis-salicylalaminostilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure**  $C_{30}H_{24}O_6N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H):C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot N:CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$ . B. Aus der  $\beta$ -Form der 2.2'(?)-Diamino-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure und Salicylaldehyd (H., A. 332, 276). — Krystallisiert (aus Alkohol) und ist in krystallinischem Zustand unlöslich.

**3.3'-Diamino-stilben- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure-dinitril, 3.3'-Diamino- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-stilben**  $C_{16}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN):C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus 3.3'-Dinitro- $\alpha,\alpha'$ -dicyan-



stilben (Bd. IX, S. 946) in heißem Eisessig mit der berechneten Menge Zinnchlorür in konz. Salzsäure (H., A. 358, 358). — Orangefarbene gebogene und verschlungene Fäden (aus Alkohol). F: 187°. Löslich in heißem Benzol und Chloroform, schwer in Ligroin. — Hydrochlorid. Farblos. Schwer löslich in Wasser.

**4,4'-Diamino-stilben- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CO_2H) : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Durch Reduktion von 4,4'-Dinitro-stilben- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure-anhydrid (Syst. No. 2484) mit Schwefelammonium (H., A. 332, 258, 282). — Rote Flocken. Leicht löslich in Pyridin, Aceton und Eisessig, sehr wenig in Toluol und Alkohol (H., A. 332, 282).

**4,4'-Diamino-stilben- $\alpha\alpha'$ -dicarbonsäure-dinitril, 4,4'-Diamino- $\alpha\alpha'$ -dicyan-stilben**  $C_{16}H_{12}N_4 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(CN) : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus 4,4'-Dinitro- $\alpha\alpha'$ -dicyan-stilben (Bd. IX, S. 946) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (H., A. 332, 258, 280). — Rote, metallglänzende Nadeln (aus Pyridin + Wasser). Schmilzt oberhalb 300° und sublimiert dabei. Leicht löslich in Pyridin, schwer in Alkohol, Chloroform und Toluol. In verd. Säuren farblos löslich. Die Salze werden durch Wasser dissoziiert.

**2. Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure**  $C_{16}H_{13}O_4 = C_6H_5 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. IX, S. 946).

**$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -[2-carboxy-phenyl]-zimtsäure, 2'-Amino-stilben-2,2-dicarbonsäure**  $C_{16}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 2'-Nitro-stilben-2,2-dicarbonsäure (Bd. IX, S. 947) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3115). — Krystallinischer Niederschlag (aus Alkohol + Wasser). F: 255–256°. — Die diazotierte Lösung gibt beim Erwärmen ein Gemisch der — nicht als solche isolierten — Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10) mit Phenanthren-dicarbonsäure-(1.10)-anhydrid (Syst. No. 2485).

**$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -[2-carboxy-phenyl]-acrylsäure-nitril, 2'-Amino- $\alpha$ -cyan-stilben-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{13}O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CN) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Reduktion der 2'-Nitro- $\alpha$ -cyan-stilben-carbonsäure-(2) (Bd. IX, S. 947) in Alkohol mit Ammoniumsulfid (GYR, B. 40, 1210). — Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). Zersetzt sich bei ca. 245°. Ziemlich leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, Chloroform, unlöslich in Äther. Unlöslich in heißer verdünnter Sodalösung und in wäBr. Ammoniak; löslich in heißer verdünnter Salzsäure.

**2. Aminoderivate der 2,4-Diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3) vom Schmelzpunkt 274° ( $\alpha$ -Truxillsäure)**  $C_{18}H_{16}O_4$  (Bd. IX, S. 952).

**2,4-Bis-[4-amino-phenyl]-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), p,p'-Diamino- $\alpha$ -truxillsäure, „ $\alpha$ -Diamino- $\alpha$ -truxillsäure“**  $C_{18}H_{18}O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot HC - CH \cdot CO_2H$

**HO<sub>2</sub>C·HC—CH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH<sub>2</sub>**. B. Aus Dinitro- $\alpha$ -truxillsäure vom Schmelzpunkt 228° bis 229° (Bd. IX, S. 955) mit Zinn und Salzsäure (HOMANS, STELZNER, SUKOW, B. 24, 2591). — Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser (H., ST., SU.). — Gibt bei der trocknen Destillation 4-Amino-zimtsäure (S. 521) (JESSEN, B. 39, 4087). —  $C_{18}H_{18}O_4N_2 + 2 HCl$ . Nadeln. Äußerst löslich (H., ST., SU.).

**Diäthylester**  $C_{22}H_{26}O_4N_2 = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus dem Silbersalz der p,p'-Diamino- $\alpha$ -truxillsäure und Äthyljodid (J., B. 39, 4087). — Blättchen. Löslich in Äther, Alkohol, Eisessig.

**Diäcetylderivat**  $C_{22}H_{22}O_6N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4)_2C_4H_4(CO_2H)_2$ . B. Aus p,p'-Diamino- $\alpha$ -truxillsäure, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (J., B. 39, 4087). — Nadeln. F: 276°. Löslich in Alkohol.

**x,x-Diamino-2,4-diphenyl-cyclobutan-dicarbonsäure-(1.3), „b-Diamino- $\alpha$ -truxillsäure“**  $C_{18}H_{16}O_4N_2 = (H_2N)_2C_6H_{10}(CO_2H)_2$ . B. Aus Dinitro- $\alpha$ -truxillsäure vom Schmelzpunkt 290° (Bd. IX, S. 956) mit Zinn und Salzsäure (H., ST., SU., B. 24, 2591). — Nadeln (aus Wasser). —  $C_{18}H_{16}O_4N_2 + 2 HCl$ . Nadeln.

**p,p'-x,x-Tetraamino- $\alpha$ -truxillsäure**  $C_{18}H_{20}O_4N_4 = (H_2N)_4C_{16}H_{10}(CO_2H)_2$ . B. Das Bishydrochlorid entsteht aus der Tetranitro- $\alpha$ -truxillsäure (Bd. IX, S. 956) mit Zinn und Salzsäure (J., B. 39, 4088). —  $C_{18}H_{20}O_4N_4 + 2 HCl$ . Nadeln.

**Diäthylester**  $C_{22}H_{26}O_4N_4 = (H_2N)_4C_{16}H_{10}(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Das Bishydrochlorid entsteht aus dem Diäthylester der Tetranitro- $\alpha$ -truxillsäure (Bd. IX, S. 956) durch Zinn und Salzsäure (J., B. 39, 4089). —  $C_{22}H_{26}O_4N_4 + 2 HCl$ . Blättchen. Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln.

k) Aminoderivate einer Dicarbonsäure  $C_nH_{2n-30}O_4$ .

$\alpha\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ -[2-amino-phenyl]-fulgensäure  $C_{24}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ -[2-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 968) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (STOBBE, KÜLLENBERG, B. 38, 4087). — Hellgelbe amorphe Masse. F: 175—177° (Zers.). Leicht löslich in Salzsäure. —  $Ag_2C_{24}H_{17}O_4N$ . — Piperidinsalz s. Syst. No. 3038.

$\alpha\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ -[3-amino-phenyl]-fulgensäure  $C_{24}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ -[3-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (ST., K., B. 38, 4089). — Schwachgelbe Prismen. F: 224° (Zers.). — Piperidinsalz s. Syst. No. 3038.

$\alpha\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ -[4-amino-phenyl]-fulgensäure  $C_{24}H_{19}O_4N = (C_6H_5)_2C:C(CO_2H) \cdot C(CO_2H):CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ . B. Aus  $\alpha\alpha$ -Diphenyl- $\delta$ -[4-nitro-phenyl]-fulgensäure (Bd. IX, S. 969) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (ST., K., B. 38, 4089). — Amorph. Leicht löslich in Alkohol, Äther. —  $CuC_{24}H_{17}O_4N$ . Hellbrauner amorpher Niederschlag. — Piperidinsalz s. Syst. No. 3038.

## 3. Aminoderivat einer Tricarbonsäure.

3-[ $\alpha$ -Amino-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2)  $C_{12}H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4(CO_2H) \cdot HC \begin{smallmatrix} \diagup CH \cdot CO_2H \\ \diagdown CH \cdot CO_2H \end{smallmatrix}$ . B. Durch Reduktion einer ammoniakalischen Lösung der 3-[ $\alpha$ -Nitro-2-carboxy-phenyl]-cyclopropan-dicarbonsäure-(1.2) (Bd. IX, S. 985) mit Ferrohydroxyd (BUCHNER, HEDIGER, B. 36, 3508). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 259°. — Läßt sich durch Behandlung mit Kaliumpermanganat in sodaalkalischer, dann in schwach schwefelsaurer Lösung zu trans-Cyclopropan-tricarbonsäure-(1.2.3) (Bd. IX, S. 971) oxydieren.

## 4. Aminoderivate der Tetracarbonsäuren.

a) Aminoderivat einer Tetracarbonsäure  $C_nH_{2n-12}O_8$ .

3.6-Diamino- $\Delta^{2.5}$  bezw.  $\Delta^{2.6}$ -dihydropyromellitsäure-tetraäthylester  $C_{18}H_{20}O_8N_2 = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$  bezw.  $H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \diagup C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot NH_2$  ist desmotrop mit 3.6-Diimino-hexahydropyromellitsäure-tetraäthylester  $HN:C \begin{smallmatrix} \diagup CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ \diagdown CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > C:NH$ , Bd. X, S. 939.

b) Aminoderivate einer Tetracarbonsäure  $C_nH_{2n-14}O_8$ .

3.6-Diamino-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetramethylester, Diaminopyromellitsäure-tetramethylester  $C_{14}H_{16}O_8N_2 = (H_2N)_2C_6(CO_2 \cdot CH_3)_4$ . B. Aus Dinitropyromellitsäure-tetramethylester (Bd. IX, S. 999) durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig (NMR, A. 258, 317). — Nadeln von der Farbe des Kaliumdichromats (aus Methylalkohol). F: 149,6°.

3.6-Diamino-benzol-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester, Diaminopyromellitsäure-tetraäthylester  $C_{16}H_{18}O_8N_2 = (H_2N)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ . B. Beim Eintragen von Zinkstaub in eine warme eisessigsäure Lösung von Dinitropyromellitsäure-tetraäthylester

(Bd. IX, S. 999); man fällt die filtrierte Lösung mit Wasser (NEF, A. 237, 25). — Feuerrote Krystalle (aus Äther). Monoklin prismatisch (MUTHMANN, Soc. 53, 444; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 762). F:  $134^\circ$ ; sublimiert unzersetzt; leicht löslich in Eisessig und Alkohol; löslich in Äther mit roter Farbe und gelbroter Fluoreszenz (N., A. 237, 26). — Wird von konz. Salpetersäure zu Chinontetracarbonsäure-tetraäthylester (Bd. X, S. 940) oxydiert (N., A. 237, 28). Wird von Brom in Chloroform in Diimino-dihydropyromellitsäure-tetraäthylester (Bd. X, S. 940) übergeführt (N., Am. 11, 5). Wird durch Erwärmen mit Zinkstaub und verd. Schwefelsäure in Alkohol zu 3.6-Diimino-hexahydropyromellitsäure-tetraäthylester (Bd. X, S. 939) und Cyclohexandion-(3.6)-tetracarbonsäure-(1.2.4.5)-tetraäthylester (Bd. X, S. 939) reduziert (N., A. 237, 26; Am. 11, 7; A. 258, 274). — Bildet mit konz. Salzsäure ein farbloses Salz, das durch Wasser zerlegt wird (N., A. 237, 26).

N.N'-Diacetylderivat  $C_{22}H_{22}O_{10}N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)_2C_6(CO_2 \cdot C_2H_5)_4$ . B. Aus Diaminopyromellitsäure-tetraäthylester und Essigsäureanhydrid bei  $140^\circ$  (N., A. 237, 27). — Tafeln (aus Alkohol). F:  $149^\circ$ . Wenig löslich in kaltem Alkohol, leicht in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwerer in Äther. Wird durch Kochen mit Salzsäure oder Natronlauge nicht zerlegt.

### c) Aminoderivate der Tetracarbonsäuren $C_nH_{2n-22}O_8$ .

#### 1. Aminoderivat der Diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') $C_{16}H_{10}O_8 = (HO_2C)_2C_6H_3 \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ .

4.4'-Diamino-diphenyl-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3'),  $HO_2C \cdot CO_2H \cdot HO_2C \cdot CO_2H$   
Benzidin-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3')  $C_{16}H_{10}O_8N_2$ , s.  $H_2N \cdot \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \cdot NH_2$   
nebenstehende Formel. B. Das Anhydrid  $O \langle \begin{smallmatrix} OC \\ CO \end{smallmatrix} \rangle C_6H_3(NH_2) \cdot C_6H_3(NH_2) \langle \begin{smallmatrix} CO \\ CO \end{smallmatrix} \rangle O$  (Syst. No. 2933) entsteht beim Kochen von Azobenzol-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') (Syst. No. 2140) mit konz. Zinnchlorürlösung; löst man das Anhydrid in überschüssigem Ammoniak, läßt die Lösung stehen, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, und gibt Silbernitrat hinzu, so fällt das Silbersalz der Benzidin-tetracarbonsäure-(2.3.2'.3') aus (CLAUS, HEMMANN, B. 16, 1761). — Die freie Säure ist nicht dargestellt worden. —  $Ag_4C_{16}H_{10}O_8N_2$ . Hellgelb.

#### 2. Aminoderivat der $\beta,\delta$ -Diphenyl-butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure $C_{20}H_{18}O_8 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CO_2H)_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2H)_2$ .

$\delta$ -Benzalamino- $\beta,\delta$ -diphenyl-butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure- $\alpha,\gamma$ -diäthylester- $\alpha,\gamma$ -dinitril,  $\delta$ -Benzalamino- $\beta,\delta$ -diphenyl- $\alpha,\gamma$ -dicyan-butan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester  $C_{31}H_{22}O_8N_4 = C_6H_5 \cdot CH(N \cdot CH \cdot C_6H_5) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Zu einer Mischung von 5 g (1 Mol.-Gew.) fein gepulvertem Hydrobenzamid (Bd. VII, S. 215) mit 50 g 95%igem Alkohol fügt man vorsichtig unter Schütteln in etwa 2 Stdn. eine Lösung von 3,8 g (2 Mol.-Gew.) Cyanessigester (Bd. II, S. 585) in wenigen Kubikzentimetern 95%igem Alkohol hinzu (BROCARI, C. 1902 II, 740). — Farblose prismatische Krystalle (aus Benzol, besonders auf Zusatz von Alkohol). F:  $197^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Benzol, löslich in Alkohol, weniger löslich in Äther, unlöslich in Wasser. Unlöslich in Alkalien und verdünnten Säuren. — Ziemlich beständig gegen Alkalien und Säuren. Gibt bei längerem Kochen mit 54%iger Schwefelsäure Benzaldehyd, Ammoniak (beides in theoretischer Menge), Kohlendioxyd und höchst wahrscheinlich Alkohol und Essigsäure als Spaltungsprodukte, beim vorsichtigen Schmelzen bis gegen etwa  $200^\circ$  Ammoniak, Benzaldehyd und  $\alpha$ -Cyan-zimtsäure-äthylester (Bd. IX, S. 894). Wird auch beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in Benzaldehyd und  $\alpha$ -Cyan-zimtsäure-äthylester gespalten.

## L. Amino-oxy-carbonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ .

##### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_5O_3$ .

1. *Aminoderivate der 2-Oxy-benzoesäure*  $C_7H_5O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 43).

##### *Monoaminoderivate der 2-Oxy-benzoesäure.*

##### 3-Amino-2-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**3-Amino-2-oxy-benzoesäure, 3-Amino-salicylsäure**<sup>1)</sup>  $C_7H_5O_3N$ ,  $CO_2H$   
s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 3-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 114) mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, A. 195, 37) oder mit Schwefelammonium (DENINGER, J. pr. [2] 42, 551). — *Darst.* Man löst 400 g Zinnchlorür in 1 l konz. Salzsäure unter gelindem Erwärmen, trägt allmählich 100 g 3-Nitro-salicylsäure ein und erwärmt, bis eine Probe mit Alkali keine Gelbfärbung mehr gibt; die nach dem Erkalten abgeschiedenen Krystalle löst man in ca. 600 ccm Wasser, leitet Schwefelwasserstoff ein und filtriert; das Filtrat scheidet auf Zusatz von 0,5 l konz. Salzsäure das fast reine Hydrochlorid ab; man zerlegt es durch Lösen in Alkali und Füllen mit Essigsäure (ZAHN, J. pr. [2] 61, 532). — F: 235° (Zers.); fast unlöslich in Alkohol (Z.). — Die wäßr. Lösung reduziert in der Wärme FÄHLING'sche Lösung und Silbernitratlösung (Z.). Das salzsaure Salz liefert beim Erhitzen mit Benzoylchlorid auf 190° eine in Nadeln krystallisierende Verbindung vom Schmelzpunkt 189° (H.). Verwendung der 3-Amino-salicylsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 58271, 60494, 60500, 62133, 62134; *Frdl.* 3, 610, 612, 614, 617, 620; Höchster Farb., D. R. P. 158148; C. 1909 I, 706. —  $C_7H_5O_3N + HCl$  (D.). —  $C_7H_5O_3N + HCl + H_2O$ . Nadeln. Zersetzt sich bei 150°; löst sich in Wasser leichter als in Salzsäure (H.).

**Methylester**  $C_8H_7O_3N = H_3N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man gibt zu salzsaurer 3-Amino-salicylsäure Methylalkohol, sättigt mit Chlorwasserstoff und kocht sodann längere Zeit (EINHORN, PFYL, A. 311, 42). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 90° (E., Pf.). — Wirkt anästhesierend (E., HEINZ, C. 1897 II, 672).

**Äthylester**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man gibt zu salzsaurer 3-Amino-salicylsäure Alkohol, sättigt mit Chlorwasserstoff und kocht sodann längere Zeit (EINHORN, PFYL, A. 311, 42). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 47° (E., Pf.). Gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung oder braunroten Niederschlag (E., Pf.). — Wirkt anästhesierend (E., HEINZ, C. 1897 II, 672).

**2',4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{13}H_7O_7N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol und 3-Amino-salicylsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 112182; C. 1900 II, 653). — Gelbe Nadelchen (aus Eisessig). F: 265°. — Beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Farbstoff.

**3-Benzal-amino-salicylsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure beim Schütteln mit Benzaldehyd und Alkohol (ZAHN, J. pr. [2] 61, 543). — Gelbes Krystallmehl (aus Alkohol). Schmilzt noch nicht bei 300°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Äther. —  $NH_4C_{14}H_{10}O_4N$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

**3-Salicylal-amino-salicylsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) in heißem Alkohol (Z., J. pr. [2] 61, 543). — Gelber Niederschlag. F: 207°. Fast unlöslich in Benzol und Ligroin; wird durch siedendes Wasser gespalten. —  $NH_4C_{14}H_{10}O_4N$ . Gelbe Krystalle (aus Alkohol).

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

**3-Formamino-salicylsäure**  $C_7H_7O_4N = OHC \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von 3-Amino-salicylsäure mit Ameisensäure auf dem Wasserbade (*Z.*, *J. pr.* [2] 61, 535). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung.

**3-Chloracetamino-salicylsäure-methylester**  $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_3Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 3-Amino-salicylsäure-methylester und Chloracetylchlorid beim Kochen in Benzol (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* 311, 160; *Er.*, D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 106°.

**3-Carbäthoxyamino-salicylsäure, [2-Oxy-3-carboxy-phenyl]-urethan**  $C_{10}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Amino-salicylsäure und Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) beim Schütteln mit Alkalicarbonatlösung (ZAHN, *J. pr.* [2] 61, 539). — Tafelchen (aus Alkohol-Benzol). *F.*: 155°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Kochen mit Natronlauge 2-Oxo-benzoxazolidihydrid-carbonsäure-(7)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} CO$  (Syst. No. 4330).

**3-Ureido-salicylsäure, [2-Oxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_8H_7O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) (*Z.*, *J. pr.* [2] 61, 541). — Krystalle (aus Wasser). Zersetzt sich bei 215°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther und Petroläther.

**N,N'-Carbonyl-bis-[3-amino-salicylsäure], N,N'-Bis-[2-oxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_{15}H_{15}O_7N_2 = CO[NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus der alkal. Lösung von 3-Amino-salicylsäure durch Phosgen (Bd. III, S. 13) (*Z.*, *J. pr.* [2] 61, 539). — Kryställchen (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 300°. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol.

**3-[ω-Allyl-thioureido]-salicylsäure, N-Allyl-N'-[2-oxy-3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{11}H_{13}O_4N_2S = CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Allylsenfö (Bd. IV, S. 214) in Pyridin (*Z.*, *J. pr.* [2] 61, 541). — Säulen (aus Alkohol-Benzol). *F.*: 156°.

**3-[ω-Phenyl-thioureido]-salicylsäure, N-Phenyl-N'-[2-oxy-3-carboxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_{14}H_{15}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus salzsaurer 3-Amino-salicylsäure und Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) in Pyridin (*Z.*, *J. pr.* [2] 61, 542). — Krystalle (aus Benzol). Zersetzt sich bei 263°. Sehr leicht löslich in Äther und absol. Alkohol, löslich in heißem Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

**2-Oxy-3-carboxy-anilinoessigsäure, N-[2-Oxy-3-carboxy-phenyl]-glycin**  $C_8H_7O_5N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 3-Amino-salicylsäure in geschmolzene Chloressigsäure (*Z.*, *J. pr.* [2] 61, 535). — Blättchen (aus Alkohol). *F.*: 220°. Ziemlich löslich in Wasser. — Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung. Durch Schmelzen entsteht 2-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(8)  $HO_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} CO_2H \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH-CH_2 \\ | \quad | \\ O \quad CO \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4330), durch Alkohol und Chlorwasserstoff deren Ester. —  $Ag_3C_8H_7O_5N$ .

**3-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester**  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(8)-methylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} NH-CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad CH_3 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4330) bei Einw. von Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) auf 3-Chloracetamino-salicylsäure-methylester (EINHORN, OPPENHEIMER, *A.* 311, 173; *Er.*, D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Nadeln. *F.*: 41–42°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine violette Färbung. —  $C_{14}H_{20}O_4N_2 + HCl + 2H_2O$ . Nadelchen (aus Aceton). Schmilzt bei 75–76° (vorher erweichend).

**3-Benzolsulfamino-salicylsäure**  $C_{12}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Schütteln der schwach alkal. Lösung von 3-Amino-salicylsäure mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) (ZAHN, *J. pr.* [2] 61, 540). — Säulen (aus Alkohol und Benzol). *F.*: 194°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

**5-Chlor-3-amino-salicylsäure**  $C_7H_5O_4NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man erwärmt das Natriumsalz der 5-Chlor-3-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 120) in wäßr. Lösung mit Alkalidisulfiten und kocht das Reaktionsprodukt mit überschüssiger Mineralsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 137118; *C.* 1902 II, 1439). — Nadelchen. *F.*: 236° (Zers.); sehr

wenig löslich in Wasser, schwer in Alkohol; leicht löslich in Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 137118). — Liefert eine gelbe Diazoverbindung (B. A. S. F., D. R. P. 144475; C. 1903 II, 1039). — Natriumsalz. Nadeln (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Kochsalzlösung) (B. A. S. F., D. R. P. 137118).

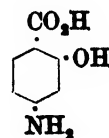
**5-Nitro-3-amino-salicylsäure**  $C_7H_5O_4N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei partieller Reduktion von 3,5-Dinitro-salicylsäure (Bd. X, S. 122) (HÜBNER, BARCOCK, B. 12, 1345). — Krystalle. F:  $220^\circ$  (Hü., B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,33 \times 10^{-3}$  (THIEL, ROEMER, Ph. Ch. 68, 746). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 92655; Frdl. 4, 791; KALLE & Co., D. R. P. 150124; C. 1904 I, 1044; Höchster Farb., D. R. P. 158148; C. 1905 I, 706; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 172731; C. 1906 II, 986.

**5,2',4'-Trinitro-2-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_5O_7N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Nitro-3-amino-salicylsäure durch Kondensation mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; C. 1902 I, 792). — Hellgelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser; leicht löslich in heißer Sodalösung. — Liefert einen violettbraunen Schwefelfarbstoff.

**5-Brom-4,6-dinitro-3-anilino-salicylsäure- $\beta$ -naphthylester**  $C_{23}H_{14}O_7N_3Br = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6Br(NO_2)_2(OH) \cdot CO_2 \cdot C_{10}H_7$ . Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. S. 586.

#### 4-Amino-2-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**4-Amino-2-oxy-benzoesäure, 4-Amino-salicylsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) mit Zinn und verd. Salzsäure (SEIDEL, BITTNER, B. 34, 4352; M. 23, 432). — Krystallinisches Pulver (aus Alkohol + Äther). F:  $220^\circ$  (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther. Gibt mit Eisenchlorid eine dunkelviolette Färbung. Wird durch Diazotieren und Verkothen der Diazolösung in 2,4-Dioxy-benzoesäure (Bd. X, S. 377) übergeführt. — Hydrochlorid. Krystallinisches Pulver (aus Alkohol durch Äther).



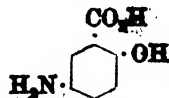
**4-Amino-2-phenylmercapto-benzoesäure, 5-Amino-diphenylsulfid-carbonsäure-(3)**  $C_{15}H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4(S \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Nitro-diphenylsulfid-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 133) mit Ferrosulfat und Ammoniak (F. MAYER, B. 42, 3066). — Würfel oder Blättchen (aus verd. Methylalkohol). F:  $200-201^\circ$ . Leicht löslich in Eisessig, Äthylalkohol und Methylalkohol.

**4-Acetamino-2-methylmercapto-benzoesäure**  $C_{10}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(S \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Diazotierung von 2-Amino-4-acetamino-benzoesäure (S. 448), Umsetzung der Diazoverbindung mit Kaliumxanthogenat und Natriumcarbonat und Kochen des entstandenen Xanthogensäureesters mit methylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge; man filtriert und fällt die 4-Acetamino-2-methylmercapto-benzoesäure durch Mineralsäure (Höchster Farb., D. R. P. 212434; C. 1909 II, 767). — Läßt sich in 2,4-Bis-methylmercapto-benzoesäure (Bd. X, S. 383) überführen.

**4-Acetamino-2-phenylsulfon-benzoesäure, 5-Acetamino-diphenylsulfon-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Acetamino-2-methyl-diphenylsulfon (Bd. XIII, S. 576) durch Kaliumpermanganatlösung (ULLMANN, LAMMER, B. 38, 737). — Schwachgelbe Krystalle (aus Eisessig). F:  $212^\circ$  (Zers.). Schwer löslich in siedendem Wasser, Äther und Benzol, leicht in Alkohol und heißem Eisessig.

#### 5-Amino-2-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**5-Amino-2-oxy-benzoesäure, 5-Amino-salicylsäure<sup>1)</sup>**  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 376) in konz. Schwefelsäure mit Zinkstaub bei  $50-80^\circ$  (Höchster Farb., D. R. P. 96853; C. 1898 II, 160). Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 26, 1850; BAYER & Co., D. R. P. 77806; Frdl. 4, 54). Beim Behandeln von 5-Nitro-salicylsäure



<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.



(Bd. X, S. 116) mit Zinn und Salzsäure (BEILSTEIN, A. 130, 243; SCHMITT, *Soc.* 17, 194; J. 1864, 383). Aus 5-Benzolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143) durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure (A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, B. 32, 81), mit Zinkstaub und Natronlauge (DIERBACH, A. 273, 117), mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  (GRANDMOUGIN, B. 39, 3930) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, G. 36 II, 89). — *Darst.* Man kocht 30 g 5-Nitro-salicylsäure mit 60 g Zinn und 250 g Eisessig bis zu völliger Lösung; dann verdünnt man mit Wasser, kühlt stark, filtriert (von der 5-Acetamino-salicylsäure, Zinn usw.) ab und fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff (HÜBNER, A. 195, 18); die vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung wird mit Salzsäure versetzt und unter fortwährendem Einleiten von Schwefelwasserstoff verdunstet (SCHMITT, J. 1864, 383). — Nadeln. Bräunt sich bei 250–260° und zersetzt sich bei 280° (Gr.). Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser; die heiße wäßrige Lösung scheidet an der Luft bald ein braunes amorphes Zersetzungsprodukt ab (SCH., J. 1864, 384). Änderung der Leitfähigkeit mit fortschreitender Neutralisation („Leitfähigkeitstiteration“) als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 63, 746. Gibt mit Eisenchlorid anfangs eine intensiv kirschrote Färbung, dann einen schwarzbraunen Niederschlag (SCH., J. 1864, 384). — 5-Amino-salicylsäure zerfällt bei der trockenen Destillation in Kohlendioxyd und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (SCH., *Soc.* 17, 194; J. 1864, 423; B. 1, 67). Beim Kochen des salzsauren Salzes mit Salpetersäure entsteht Chloranil (Hü.). Beim Erhitzen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) und 5-Amino-salicylsäure in sodaalkalischer Lösung auf dem Dampfbad entsteht 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923), die direkt oder nach erfolgter Reduktion beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen olivgrünen Farbstoff liefert (Höchster Farb., D. R. P. 109150; C. 1900 I, 1215). Erhitzt man aber 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 5-Amino-salicylsäure in sodaalkalischer Lösung unter Druck auf 120°, so erhält man ein von der 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') verschiedenes Kondensationsprodukt, dessen Reduktionsprodukt durch Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali in einen blauen Schwefelfarbstoff übergeführt werden kann (Höchster Farb., D. R. P. 118440; C. 1901 I, 655). Das Hydrochlorid der 5-Amino-salicylsäure liefert beim Erhitzen mit 2 Mol.-Gew. Anilin auf 210° 4-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444) und N,N'-Diphenyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 80) (LIMPRICHT, B. 22, 2909). — Verwendung der 5-Amino-salicylsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 51504, 58271, 60494, 60500, 62133, 62134, 71442, 75293, 86314; *Frdl.* 2, 325; 3, 610, 612, 614, 617, 620, 631, 632; 4, 795; CASSELLA & Co., D. R. P. 92655; *Frdl.* 4, 791; KALLE & Co., D. R. P. 116640; C. 1901 I, 152. Verwendung zur Darstellung eines Triphenylmethanfarbstoffes: Schults, *Tab.* No. 550. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78710; *Frdl.* 4, 484. Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Höchster Farb., D. R. P. 118440, 118702; C. 1901 I, 655, 714. —  $C_7H_7O_3N + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser (Hü.) und in kochendem Alkohol (SCH., J. 1864, 384). —  $C_7H_7O_3N + HI$ . Gelbliche Blättchen oder Nadeln (SCH., J. 1864, 384). —  $2C_7H_7O_3N + H_2SO_4 + H_2O$ . Prismen. Wenig löslich in kaltem Wasser (Hü.). —  $C_7H_7O_3N + HCl + SnCl_4$  (bei 120°) (GOLDBERG, J. pr. [2] 19, 362).

**5-Amino-2-methoxy-benzoesäure**  $C_7H_7O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 117) mit Zinn und Salzsäure (KÜHLER & BUFF, D. R. P. 71258; *Frdl.* 3, 838). — Hydrochlorid. Nadeln oder vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich. — Chloroplatinat. Gelbe Nadelchen.

**5-Amino-salicylsäure-methylester**  $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 378) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1934; BAYER & Co., D. R. P. 79865; *Frdl.* 4, 56). — Nadeln (aus Benzol); krystallisiert aus Wasser in wasserhaltigen, verwitternden Nadeln. Schmilzt wasserfrei bei 96° (G.; B. & Co.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672).

**5-Amino-2-benzoyloxy-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Benzoyl-5-nitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 118) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure in essigsaurer Lösung (EINHORN, FYLL, A. 311, 66). — Sechseckige Tafeln oder Prismen (aus Alkohol). F: 176° (El., Pr.), 180° (El., HEINZ, C. 1897 II, 672). — Wirkt anästhesierend (El., H.).

**5-Amino-salicylsäure-äthylester**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 5-Nitro-salicylsäure-äthylester (Bd. X, S. 118) mit Zinn und Salzsäure (HERZ, B. 28, 598). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 145°; leicht löslich in Alkohol (H.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Nadeln (H.).

**5-Dimethylamino-salicylsäure**  $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Methylester (s. u.) beim Kochen mit Salzsäure (GRIESS, *B.* 12, 2308). — Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich.

**5-Dimethylamino-salicylsäure-methylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2CH_3$ . *B.* Beim Schmelzen von wasserfreiem 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylbetain (G., *B.* 12, 2308). — Gelbliche Prismen.

**5-Dimethylamino-salicylsäure-hydroxymethylat, Ammoniumbase des 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylbetains**  $C_{10}H_{15}O_4N = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Das Anhydrid (s. u.) entsteht, wenn man 5-Amino-salicylsäure mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und überschüssiger Kalilauge in Methylalkohol behandelt; man neutralisiert mit Jodwasserstoffsäure, destilliert den Methylalkohol ab, fällt mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure das Perjodid aus, zerlegt dieses mit Schwefelwasserstoff und erhält aus dem entstandenen Jodid durch Einw. von Bleihydroxyd das Anhydrid (GRIESS, *B.* 12, 2307; vgl. G., *B.* 6, 585; 8, 1407). — Salze. Chlorid  $C_{10}H_{14}O_3N \cdot Cl$ . Blättchen (G., *B.* 12, 2307). — Jodid  $C_{10}H_{14}O_3N \cdot I + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (G., *B.* 12, 2307). — Chloroplatinat.  $2C_{10}H_{14}O_3N \cdot Cl + PtCl_4 + 4H_2O$ . Gelbe Prismen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G., *B.* 12, 2308).

**Anhydrid, 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylbetain**  $C_9H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot O$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Nadeln (aus Wasser) mit  $4H_2O$ . Schmeckt intensiv bitter; leicht löslich in kaltem Wasser und in Alkohol, unlöslich in Äther; wird von Eisenchlorid stark rotviolett gefärbt (GRIESS, *B.* 12, 2307). — Die wasserfreie Verbindung wandelt sich beim Schmelzen in 5-Dimethylamino-salicylsäure-methylester um (G.).

**5-Anilino-salicylsäure, 4-Oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{13}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht in geringer Menge neben 2,5-Dianilino-p-chinon-monoanil (S. 139) und 2,5-Dianilino-p-chinon-dianil beim Eintragen von diazotierter 5-Amino-salicylsäure in ein gelinde erwärmtes Gemisch aus überschüssigem Anilin und Benzol; man versetzt nach einigen Stunden mit dem halben Vol. Äther und filtriert nach 12 Stunden; das Filtrat befreit man durch einen Dampfstrom von Äther und Anilin (DIERBACH, *A.* 273, 118). — Zu Rosetten vereinigte Nadeln (aus Wasser). —  $Ba(C_{13}H_{10}O_3N)_2 + 6H_2O$ . Krystallwarzen. —  $2C_{13}H_{11}O_3N + H_2SO_4$  (bei  $110^\circ$ ). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

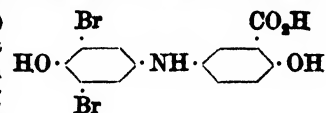
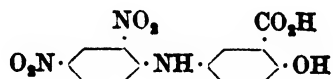
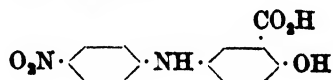
**4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_{10}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf  $150^\circ$  (Höchstes Farbw., D. R. P. 114269; *C.* 1900 II, 931). — Braune Nadeln. Löslich in heißem Wasser mit orangegelber Farbe.

**2,4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_8O_7N_4$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 3-stdg. Erhitzen von 2 Mol.-Gew. 5-Amino-salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol und 85%igem Alkohol auf  $130^\circ$  (DIERBACH, *A.* 273, 123). — Ziegelrote Nadelchen (aus Alkohol). *F.*:  $272^\circ$  (D.). — Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer substantiver Baumwollfarbstoff (KALLE & Co., D. R. P. 129885; *C.* 1902 I, 840). Der durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali dargestellte Schwefelfarbstoff geht durch Kochen mit Alkohol in einen blauen Baumwollfarbstoff über (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 109456; *C.* 1900 II, 298).

**5-β-Naphthylamino-salicylsäure**  $C_{17}H_{13}O_3N = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) und 5-Amino-salicylsäure in Gegenwart von Natriumdisulfatlösung bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbade (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 281). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol) oder viereckige Blättchen (aus heißem Benzol). *F.*:  $176^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Ligroin, fast unlöslich in kaltem Wasser.

**3,5'-Dibrom-4,4'-dioxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{12}H_6O_5NBr_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man schüttelt 2,6-Dibrom-chinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 640), gelöst in Äther, mit einer natriumhydroxydhaltigen wässrigen Lösung von Natriumsalicylat und reduziert die entstandene Verbindung  $C_{12}H_6O_5NBr_2$  (Bd. X, S. 63) durch Eintragen von Traubenzucker in die alkalische heiße Lösung bis zur Entfärbung; man leitet Schwefeldioxyd ein und filtriert (MÖHLAU, UELMANN, *A.* 289, 104). — Nadeln (aus Aceton). *F.*:  $209^\circ$  (Zers.). Unlöslich in Wasser und Chloroform, löslich in Äther, Alkohol, Pyridin und Aceton.

**5-Benzalamino-salicylsäure**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Vernetzen einer heißen alkoholischen Lösung von salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit einem



Gemisch aus Natriumacetat in wenig Wasser und Benzaldehyd in wenig Ligroin (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 403; C. 1907 I, 107). — Hellgelbe Nadeln. F: 256°. Unlöslich in organischen Mitteln; in konz. Schwefelsäure farblos löslich.

5-[2-Nitro-benzalamino]-salicylsäure  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, B. 31, 2260; M., ADAM, C. 1907 I, 108; vgl. PUXEDDU, G. 38 II, 28). — Citronengelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 221° (M.), 223° (P.) unter Zersetzung. Leicht löslich in Salzsäure (P.); löst sich in konz. Schwefelsäure hellcitronengelb, in Soda gelb, in Natronlauge orange gelb (M.). — Hydrochlorid. Nadelchen (P.).

5-[3-Nitro-benzalamino]-salicylsäure  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, B. 31, 2260; M., ADAM, C. 1907 I, 108; vgl. PUXEDDU, G. 38 I, 13). — Hellgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 252° (M.), 245° (P.) unter Zersetzung. Lösung in konz. Schwefelsäure und Soda hellgelb, in Natronlauge goldgelb (M.).

5-[4-Nitro-benzalamino]-salicylsäure  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, B. 31, 2260; M., ADAM, C. 1907 I, 108). Man versetzt die alkoh. Lösung von salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit etwas Essigsäure und gibt dann die alkoh. Lösung von 4-Nitro-benzaldehyd und der erforderlichen Menge Natriumacetat hinzu (POPE, *Soc.* 93, 534). — Goldgelbe Nadelchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 245—247° (P.), 217—218° (M.) unter Zersetzung. Löst sich in konz. Schwefelsäure citronengelb, in Soda gelb, in Natronlauge orange gelb (M.). Die gelbliche Lösung in Alkohol wird durch Alkali dunkelbraun (P.). Absorptionsspektrum: P., *Soc.* 93, 537. — Wird durch längeres Kochen mit Alkohol verändert (M., A.).

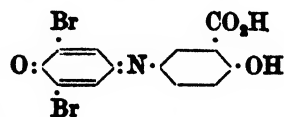
5-Cinnamalamino-salicylsäure  $C_{16}H_{12}O_5N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 404; C. 1907 I, 107; vgl. PUXEDDU, G. 38 I, 15). — Dunkelrote Prismen (aus Chloroform + Alkohol). F: 164° (M., A.), 130° (Zers.) (P.). Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (M., A.).

5-[2-Nitro-cinnamalamino]-salicylsäure  $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Nitro-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 358) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, ADAM, *Zeitschr. f. Farbenindustrie* 5, 406; C. 1907 I, 108). — F: 194°. Schwer löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5-[3-Nitro-cinnamalamino]-salicylsäure  $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Nitro-zimtaldehyd (Bd. VII, S. 358) und salzsaurer 5-Amino-salicylsäure in alkoh. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 408; C. 1907 I, 108). — Hellrote Nadeln. F: 198°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

5-[4-Nitro-cinnamalamino]-salicylsäure  $C_{16}H_{12}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Analog der der vorangehenden Verbindungen (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 409; C. 1907 I, 108). — Rötlichgelbe Nadeln aus Alkohol. F: 155°. Schwer löslich in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

2,6-Dibrom-chinon-[4-oxy-3-carboxy-anil]-(4)  $C_{12}H_6O_4NBr_2$ , s. nebenstehende Formel. Vgl. hierzu Bd. X, S. 63, Zeile 5 von unten.



5-Salicylalamino-salicylsäure  $C_{14}H_{10}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure, gelöst in Wasser, und der äquimolekularen Menge Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31), gelöst in der berechneten Menge n-Natronlauge, bei 50° (SCHIFF, A. 210, 116). Man vermischt 1 Mol.-Gew. salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit 1 Mol.-Gew. Salicylaldehyd in Alkohol und fügt dann noch 1 Mol.-Gew. freie 5-Amino-salicylsäure hinzu (PUXEDDU, G. 38 I, 14). — Gelbrote dichroitische prismatische Krystalle (aus Alkohol). F: 247° (P.), 245° (Zers.) (SCH.). Außerordentlich löslich in Alkohol (SCH.), schwer löslich in den sonstigen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln (P.).

5-[4-Oxy-benzalamino]-salicylsäure  $C_{14}H_{10}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-salicylsäure und 4-Oxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 64) durch mehrstädtiges Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, G. 38 II, 28). — Orangerote oder dunkelrote Krystalle. Verändert sich bei 240° und zersetzt sich bei 260°. Fast unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol, Chloroform.

**5-[3,4-Dioxy-benzalamino]-salicylsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N = (HO)_2C_6H_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure und Protocatechualdehyd (Bd. VIII, S. 246) in alkoh. Lösung bei mehrtägigem Schütteln (P., G. 39 II, 29). — Gelbe Masse, die beim Trocknen braun-grün wird. Die Lösungen in Natronlauge oder Soda sind grüngelb mit schwach grüner Fluoreszenz.

**5-[Naphthochinon-(1,4)-yl-(2)-amino]-salicylsäure**  $C_{17}H_{11}O_4N = (O)_2C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) mit 5-Amino-salicylsäure in Alkohol (A. FISCHER, SCHAAR-ROSENBERG, B. 32, 83). — Gelbrote Nadeln (aus Eisessig). Erweicht bei 265° und schmilzt bei 278° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol und Eisessig. Löst sich in konz. Schwefelsäure fuchsinrot, in Ammoniak und Soda bordeauxrot, in Natronlauge blau. — Färbt chromgebeizte Wolle rotviolett.

**5-Acetamino-salicylsäure**  $C_9H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben 5-Amino-salicylsäure bei der Reduktion von 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) mit Zinn und Eisessig (HÜBNER, A. 195, 18). Beim Schütteln der alkalisch-wässrigen Lösung von 5-Amino-salicylsäure mit Essigsäureanhydrid (GRANDMOUGIN, B. 39, 3930). — Krystalle mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Alkohol) (H.). F: 218°; löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (H.). —  $Mg(C_8H_7O_4N)_2 + 8 H_2O$ . Krystallkrusten. Leicht löslich in Wasser (H.). —  $Ca(C_8H_7O_4N)_2 + 5\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. Löslich in kaltem Wasser (H.). —  $Ba(C_8H_7O_4N)_2 + 4 H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (H.). —  $Zn(C_8H_7O_4N)_2 + 10 H_2O$ . Nadeln. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich (H.).

**5-Chloracetamino-salicylsäure**  $C_9H_8O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester (s. u.) durch Kochen mit Sodälösung (EINHORN, OFFENHEIMER, A. 311, 160; E., D. R. P. 108871; C. 1900 II, 303). — Kryställchen mit 1  $H_2O$  (aus Eisessig). F: 233—234° (Zers.). Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

**5-Acetamino-2-methoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von Methyläther-5-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 117) mit Zinn und Eisessig (KÜCHLER & BUFF, D. R. P. 71258; *Frdl.* 3, 838). — Nadelchen (aus viel Wasser). F: 206—207°.

**5-Acetamino-2-äthoxy-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von Äthyläther-5-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 118) mit Zinn und Eisessig (K. & B., D. R. P. 71258; *Frdl.* 3, 838). — Nadeln (aus viel Wasser). F: 189—190°.

**5-Acetamino-salicylsäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure-methylester (S. 580) durch Acetylchlorid in Pyridin (EINHORN, HOLLANDT, A. 301, 111). — Nadeln (aus Alkohol). F: 147°. Löslich in verd. Natronlauge.

**5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester**  $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure-methylester und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (EINHORN, OFFENHEIMER, A. 311, 160; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Krystalle (aus absol. Alkohol). F: 157°.

**5-Chloracetamino-salicylsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure-äthylester und Chloracetylchlorid in siedendem Benzol (E., O., A. 311, 160; E., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 131,5°. Leicht löslich in Benzol, Alkohol und Chloroform.

**5-Benzamino-salicylsäure**  $C_{14}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Entsteht neben anderen Produkten bei 3-stdg. Erhitzen von salzsaurer 5-Amino-salicylsäure mit Benzoylchlorid auf 170—180°; man wäscht das Produkt mit heißem Wasser, löst es in Eisessig und fällt mit heißem Wasser; die nun benzoessäurefreie Masse wird in warmer Ätzbarytlösung aufgenommen und das überschüssige Baryt durch Kohlendioxyd gefällt; die Lösung der Bariumsälze fällt man mit Salzsäure und entzieht dem Niederschlag Beimengungen durch Chloroform (DABNEY, *Am.* 5, 23). — Fast amorphes Pulver. F: 252°. Unlöslich in Chloroform, Benzol und Gasolin, sehr schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Eisessig. — Liefert beim Behandeln mit Salpetersäure in essigsaurer Lösung 2,6-Dinitro-4-benzamino-phenol (Bd. XIII, S. 528). —  $Ca(C_{14}H_{11}O_4N)_2$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_{14}H_{11}O_4N)_2 + 6 H_2O$ . Nadeln. Verliert das Krystallwasser nicht über  $H_2SO_4$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

**5-Äthoxalylamino-salicylsäure, [4-Oxy-3-carboxy-phenyl]-oxamidsäureäthylester**  $C_{11}H_{11}O_6N = C_6H_4 \cdot O_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester (Bd. II, S. 535) auf 5-Amino-salicylsäure (PIUTTI, G. 36 II, 736). — F: 235—236°.

**N,N'-Oxalyl-bis-[5-amino-salicylsäure], N,N'-Bis-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-oxamid**  $C_{14}H_{11}O_6N_2 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Bei der Einw. von Oxalsäurediäthylester auf 5-Amino-salicylsäure (P., G. 36 II, 736). — F: 280—281°.

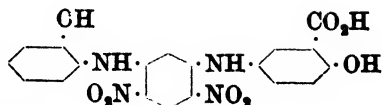




**N-[2-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-4,6-dinitro-phenylendiamin-(1,8)**

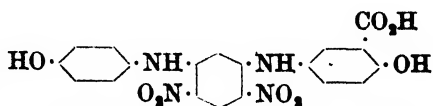
$C_{15}H_{14}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von 5-Amino-salicylsäure auf 5'-Chlor-2',4'-dinitro-2-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 365) (Bad. Anilin- u.

Sodaf., D. R. P. 114270; C. 1900 II, 999). — Rote Kryställchen (aus Alkohol). F: 236° (Zers.). — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. A. S. F.

**N-[4-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-carboxy-phenyl]-4,6-dinitro-phenylendiamin-(1,8)**

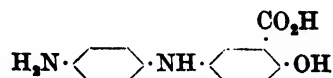
$C_{15}H_{14}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von 5-Amino-salicylsäure auf 5'-Chlor-2',4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 445) (Bad.

Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; C. 1900 II, 999). — Dunkelrote Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 245° (Zers.). Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Sodalösung mit roter Farbe. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: B. A. S. F.

**4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3)**

$C_{13}H_{11}O_3N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion

der 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 581) (Höchstler Farb., D. R. P. 114269; C. 1900 II, 931). Beim Erhitzen von 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (Syst. No. 1923) mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 150° (H. F., D. R. P. 112180, 114269; C. 1900 II, 701, 931). — Nadeln. Löslich in Soda; durch Essigsäure wieder fällbar (H. F., D. R. P. 112180, 114269). — Mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein blauer Farbstoff (H. F., D. R. P. 114269).



**4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus N,N-Dimethyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 72) durch gemeinsame Oxydation mit Salicylsäure und darauffolgende Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 140733; C. 1903 I, 1011). — F: 175—177°. — Verwendung zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe: C. & Co.

**4-Oxy-4'-diäthylamino-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{17}H_{21}O_3N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus N,N-Diäthyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 75) durch gemeinsame Oxydation mit Salicylsäure und darauffolgende Reduktion (C. & Co., D. R. P. 140733; C. 1903 I, 1011). — Krystallinisches Pulver. F: 175—177°. Leicht löslich in Wasser. — Bildet mit Alkalien und Säuren leicht lösliche Salze. — Verwendung zur Darstellung blauer Schwefelfarbstoffe: C. & Co.

**4-Oxy-2',4'-diamino-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{13}H_{13}O_3N_3 = (H_2N)_2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2',4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 581) mit Zinnchlorür (DIERBACH, A. 273, 124). — Unbeständig. —  $2C_{13}H_{13}O_3N_3 + H_2SO_4$ . Nadeln.

**5-[4-Dimethylamino-benzalamin]-salicylsäure**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (MÖHLAU, ADAM, *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 410; C. 1907 I, 109). — Krystalle. F: 265°. Sehr wenig löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Löslich in konz. Schwefelsäure mit hellgelber Farbe.

**5-[4-Dimethylamino-cinnamalamino]-salicylsäure**  $C_{15}H_{19}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH : CH : N \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus salzsaurer 5-Amino-salicylsäure und 4-Dimethylamino-zimtaldehyd (S. 71) in Alkohol in Gegenwart von Natriumacetat (M., A., *Ztschr. f. Farbenindustrie* 5, 411; C. 1907 I, 109). — Dunkelrote Nadeln. F: 206°. Löslich in konz. Schwefelsäure mit dunkelgelber Farbe.

**5-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure**  $C_{15}H_{21}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure (S. 583) und Diäthylamin (EINHORN, D. R. P. 108871; C. 1900 II, 303). — Läßt sich aus Wasser krystallisieren. Zersetzt sich gegen 250°.

**5-[(N-Methyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester**  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = CH_3 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Methylamin (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 175). — Nadeln. F: 73—74°. Leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Aceton. Das salzsaure Salz gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid violette Färbung. —  $C_{11}H_{14}O_4N_2 + HCl$ . Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 220° (Zers.).

**5-[(N,N-Dimethyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester**  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot (OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Dimethylamin (EINHORN, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — F: 59—60°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 237°.



5-[(N-Äthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester  $C_{15}H_{18}O_6N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Äthylamin (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 175; *Er.*, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — F: 58° bis 59°; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. —  $C_{15}H_{18}O_6N_2 + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225,5°.

5-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester  $C_{17}H_{20}O_6N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-methylester und Diäthylamin in Alkohol (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 176; *Er.*, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). Aus 5-Amino-salicylsäure-methylester und Diäthylaminocessigsäureäthylester (Bd. IV, S. 350) bei 150–160° (*Er.*, D. R. P. 108027; C. 1900 I, 1115). Aus 5-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure in Methylalkohol durch Einleiten von Chlorwasserstoff (*Er.*, D. R. P. 108871; C. 1900 II, 303). — Schwach gelb gefärbtes, nicht krystallisierendes Öl. — Das salzsaure Salz gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung (*Er.*, O.). — Das salzsaure Salz wurde unter dem Namen „Nirvanin“ als Lokalanästhetikum empfohlen (*Er.*, O.). Unterscheidungsreaktionen zwischen Nirvanin und  $\alpha$ -Eucaïn,  $\beta$ -Eucaïn, Cocain, Stovain, Alypin: SAPORETTI, C. 1909 II, 1015. —  $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 185° (Zers.) (*Er.*, O.). —  $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl + AuCl_3 + H_2O$ . Orangegelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 170–171° (Zers.) (*Er.*, O.). —  $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl + HgCl_2 + H_2O$ . Nadelchen (aus Alkohol). F: 150–151° (*Er.*, O.). —  $2 C_{17}H_{20}O_6N_2 + 2 HCl + PtCl_4 + H_2O$ . Lachsfarbener Niederschlag. Zersetzt sich bei etwa 210° (*Er.*, O.).

5-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-äthylester  $C_{17}H_{20}O_6N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 5-Chloracetamino-salicylsäure-äthylester und Diäthylamin (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 177; *Er.*, D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Öl. —  $C_{17}H_{20}O_6N_2 + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 198,5°.

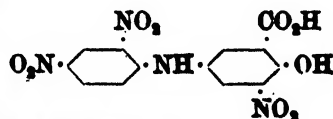
5-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-amid  $C_{15}H_{18}O_6N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei mehrwöchigem Stehen von 5-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-salicylsäure-methylester mit methylalkoholischem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder bei 8-stdg. Erhitzen auf 130° (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 177). — Nadeln (aus Benzol). F: 144°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

3-Brom-5-amino-salicylsäure  $C_7H_5O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln von 3-Brom-5-nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 121) mit Zinn und Salzsäure (LELLMANN, GROTHMANN, B. 17, 2725). — Sehr unbeständig. —  $C_7H_5O_3NBr + HCl$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, fast gar nicht in Äther.

3-Nitro-5-amino-salicylsäure  $C_7H_5O_3N_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Nitrieren von 5-Amino-salicylsäure mit Salpeterschwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 85989; *Frdl.* 4, 158). — Blätter (aus Wasser). F: 240° (Zers.). Sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol. — Durch Reduktion entsteht 3,5-Diamino-salicylsäure (S. 587). — Natriumsalz. Braune Prismen.

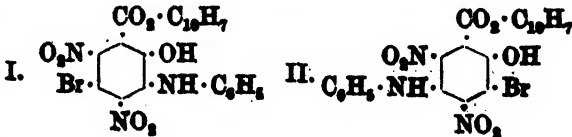
5,3',4'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)

$C_{15}H_7O_6N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-5-amino-salicylsäure und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Chem. Fabr. HUYDEN, D. R. P. 129684; C. 1902 I, 792). — Gelbe Nadeln. Schwer löslich in Alkohol und Wasser; leichter löslich in heißer Sodalösung. — Liefert einen rotbraunen Schwefelfarbstoff.



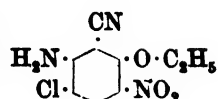
Derivat von dem es unbestimmt ist, ob es von der 3-Amino- oder von der 5-Amino-2-oxy-benzoesäure abzuleiten ist.

5 oder 3 - Brom - 4,6 - dinitro - 3 oder 5 - anilino - salicylsäure -  $\beta$  - naphthylester, 5-Brom-4,6 oder 2,6-dinitro-3 oder 4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)- $\beta$ -naphthylester  $C_{22}H_{17}O_6N_3Br$ , Formel I oder II. B. Bei 3–4-stdg. Kochen von 3,5-Dibrom-4,6-dinitro-salicylsäure- $\beta$ -naphthylester (s. Bd. X, S. 124) mit Anilin und wenig Alkohol (ECKHART, WOLFF, B. 36, 1470). — Braune Nadeln (aus Eisessig). F: 222°. Schwer löslich in Äther.



## Derivat der 6-Amino-2-oxy-benzoessäure.

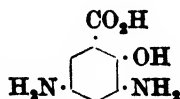
**5-Chlor-3-nitro-6-amino-2-äthoxy-benzonitril**  $C_8H_6O_2N_2Cl$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-3,6-dinitro-2-äthoxy-benzonitril (Bd. X, S. 124) und alkoh. Ammoniak (BLANKSMA, *R.* 21, 427). — Gelbe Krystalle. *F.*: 157°.



## Diaminoderivate der 2-Oxy-benzoessäure.

**3,5-Diamino-2-oxy-benzoessäure, 3,5-Diamino-salicylsäure**<sup>1)</sup>

$C_7H_6O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 3,5-Dinitro-salicylsäure-methylester (Bd. X, S. 122) mit Jodphosphor und etwas Wasser (SAIZEW, *A.* 183, 323). Aus 3-Nitro-5-amino-salicylsäure (S. 586) durch Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 85989; *Frdl.* 4, 158). Aus 3,5-Bis-benzolazo-salicylsäure (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GRANDMOUGIN, GUIBAN, FREIMANN, *B.* 40, 3451). — Nadeln. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem; leicht löslich in verd. Mineralsäuren, aber nicht in Essigsäure; gibt mit Eisenchlorid erst eine braunrote Färbung und dann einen schwarzen, flockigen Niederschlag (S.). — Verwendung der Tetrazoverbindung zur Darstellung von Disazofarbstoffen: CASSELLA & Co., D. R. P. 68303, 69166; *Frdl.* 3, 638, 639. —  $C_7H_6O_4N_2 + 2HCl$ . Quadratische Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol (S.). —  $C_7H_6O_4N_2 + 2HI + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.). —  $C_7H_6O_4N_2 + H_2SO_4 + H_2O$ . Quadratische Prismen. Schwer löslich in Wasser, fast gar nicht in Alkohol (S.).



**3-Amino-5-acetamino-salicylsäure**  $C_9H_{10}O_4N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man nitriert 5-Acetamino-salicylsäure (S. 583) mit Salpeterschwefelsäure und reduziert die hierbei erhaltene 3-Nitro-5-acetamino-salicylsäure mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 163186; *C.* 1905 II, 1300). Aus dem Natriumsalz der 3,5-Diamino-salicylsäure in wäßr. Lösung und Essigsäureanhydrid (Höchstes Farbw., D. R. P. 164295; *C.* 1905 II, 1701). — Nadeln. *F.*: 220° (C. & Co., D. R. P. 163186), 218° (H. F.). Schwer löslich in Wasser; die Salze sind leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 163186). — Gibt mit salpetriger Säure eine goldgelbe, in Wasser sehr wenig lösliche Diazoverbindung (C. & Co., D. R. P. 163186), die mit Naphtholen etc. beizenfärbende Monoazofarbstoffe liefert (C. & Co., D. R. P. 170819; *C.* 1906 II, 643).

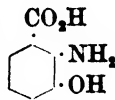
**3-Amino-5-benzamino-salicylsäure**  $C_{14}H_{12}O_4N_2 = (C_6H_5 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der 3,5-Diamino-salicylsäure in wäßr. Lösung und Benzoylchlorid (Höchstes Farbw., D. R. P. 164295; *C.* 1905 II, 1701). — *F.*: 221°.

**N<sup>2</sup>N<sup>2'</sup>-Carbonyl-bis-[3,5-diamino-salicylsäure], N,N'-Bis-[2-oxy-5-amino-3-carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_{16}H_{14}O_8N_4 = CO[NH \cdot C_6H_3(OH)(NH_2) \cdot CO_2H]_2$ . *B.* Aus 5-Nitro-3-amino-salicylsäure durch Einw. von Phosgen (Bd. III, S. 13) und nachfolgende Reduktion (WEISS, D. R. P. 94634; *C.* 1898 I, 358). — Wird die diazotierte Verbindung mit  $\alpha$ -Naphthylamin gekuppelt, weiter diazotiert und mit aromatischen Disulfonsäuren gekuppelt, so entstehen schwarze Disazofarbstoffe.

**2. Aminoderivate der 3-Oxy-benzoessäure**  $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 134).

## 2-Amino-3-oxy-benzoessäure und ihre Derivate.

**2-Amino-3-oxy-benzoessäure**  $C_7H_6O_4N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Damasceninsäure (S. 588) mit Jodwasserstoffsäure (Kp: 127°) und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 100°, neben anderen Verbindungen (KELLER, *Ar.* 246, 15, 21). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 164°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, löslich in siedendem Wasser, ziemlich leicht in Alkohol, Äther, Chloroform. —  $C_7H_6O_4N + HCl$ . Krystalle (aus konz. Salzsäure). *F.*: 198—200°. Wird durch Wasser dissoziiert.



**2-Methylamino-3-oxy-benzoessäure**  $C_8H_8O_4N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Erhitzen von Damasceninsäure (S. 588) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf 100°, neben anderen Verbindungen (KELLER, *Ar.* 246, 15, 19). — Krystalle (aus 70%igem Alkohol). *F.*: ca. 260°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, leichter in Alkohol; leicht löslich in Alkalien und Säuren (K.). — Reduziert in salzsaurer Lösung Goldchlorid und Platinchlorid (K.). Liefert bei der Reduktion mit Natriumamalgam Methylamin und 3-Oxy-benzoessäure (K.). —  $C_8H_8O_4N + HCl + \frac{1}{2}H_2O$ . Farblose Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei 214—215° (K.; E. SCHMIDT, Privatmitteilung); schmilzt, bei 50—60° getrocknet, bei 217—218° (POMMERENNE, *Ar.* 242, 296). Sehr leicht löslich; die Lösung färbt sich beim

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.

Stehen an der Luft oder bei längerem Erwärmen rot (K.). —  $C_9H_9O_3N + HI$ . Farblose Tafeln (P.). Schmilzt lufttrocken bei  $213-214^\circ$  (K.; E. SCHMIDT, Privatmitteilung).

**2-Methylamino-3-methoxy-benzoesäure, Damasceninsäure, „Damascenin S“**  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von salzsaurem Damascenin (s. u.) mit verdünnter alkalischer Kalilauge am Rückflußkühler (KELLER, *Ar.* 246, 28). — Krystallisiert aus Wasser in Tafeln mit 3 Mol.  $H_2O$  (POMMEREHNE, *Ar.* 239, 35; K., *Ar.* 242, 306). Die wasserhaltigen Krystalle sind monoklin prismatisch (SCHWANTKE, *Z. Kr.* 46, 91; Groth, *Ch. Kr.* 4, 514); sie schmelzen bei  $76-77^\circ$  (P., *Ar.* 239, 35),  $78^\circ$  (K., *Ar.* 242, 306). Sie verwittern an der Luft, verlieren das Krystallwasser beim Trocknen über Schwefelsäure oder bei  $50^\circ$  und schmelzen dann bei  $140-141^\circ$  (P., *Ar.* 239, 35),  $143-144^\circ$  (K., *Ar.* 242, 306). Krystallisiert aus einem Gemisch von absol. Alkohol und Chloroform wasserfrei in Tafeln vom Schmelzpunkt  $144^\circ$  (K., *Ar.* 242, 307). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, weniger leicht in Essigester und Chloroform, noch schwerer in Äther; die Lösungen in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform fluorescieren blau; die wäßr. Lösung reagiert sauer und zersetzt Carbonate (K., *Ar.* 242, 306). — Reagiert in absolut-alkoholischer Lösung mit 2 At.-Gew. Brom unter Bildung des Hydrobromids der x-Brom-2-methylamino-3-methoxy-benzoesäure (S. 589) (K., *Ar.* 242, 314). Liefert bei der Einw. von salpetriger Säure 2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure (S. 589) (K., *Ar.* 242, 321). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure (Kp:  $127^\circ$ ) werden je nach den Bedingungen 2-Methylamino-3-oxy-benzoesäure (S. 587), 2-Amino-3-oxy-benzoesäure (S. 587), Methyl-o-anisidin (Bd. XIII, S. 362) und 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) erhalten (K., *Ar.* 242, 323; 246, 15). Beim Erhitzen mit überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade entsteht das Hydrojodid der 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure (S. 589) (K., *Ar.* 242, 317). Beim Erhitzen des Silbersalzes der Damasceninsäure mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade erhält man Damasceninsäure-methylester (Damascenin, s. u.) (K., *Ar.* 246, 29). —  $AgC_9H_{10}O_3N + H_2O$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Silberabscheidung (K., *Ar.* 242, 311). —  $Ba(C_9H_{10}O_3N)_2 + C_9H_{11}O_3N$ . Blättchen (P., *Ar.* 242, 297). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl + H_2O$ . Krystalle. Triklin pinakoidal (SCHWANTKE, *Z. Kr.* 46, 93; Groth, *Ch. Kr.* 4, 514). Schmilzt lufttrocken bei  $199-202^\circ$  (P., *Ar.* 239, 38), bei schnellem Erhitzen bei  $209-211^\circ$  (K., *Ar.* 242, 309). Verwittet bei längerem Aufbewahren (SCH.). —  $C_9H_{11}O_3N + HBr + H_2O$ . Farblose Krystalle (aus wäßr. Lösung). Triklin pinakoidal (SCH., *Z. Kr.* 46, 95; Groth, *Ch. Kr.* 4, 516). Schmilzt lufttrocken bei  $204-206^\circ$  (K., *Ar.* 242, 310). Verwittet bei längerem Aufbewahren (SCH.). —  $C_9H_{11}O_3N + HI + H_2O$ . Gelbliche Krystalle. Triklin pinakoidal (SCH., *Z. Kr.* 46, 97; Groth, *Ch. Kr.* 4, 516). F:  $179^\circ$  (SCH.). —  $C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4 + H_2O$ . Nadeln. F:  $209-210^\circ$ ; sehr leicht löslich in Wasser (K., *Ar.* 242, 310). —  $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 4H_2O$ . Gelbe Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei  $202-203^\circ$  (P., *Ar.* 239, 38; K., *Ar.* 242, 309).

**2-Methylamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester, Damasceninsäure-methylester, Damascenin**  $C_{10}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl. EWINS, *Soc.* 101 [1912], 544. — V. In den Samenschalen von Nigella damascena L. (SCHNEIDER, Dissertation [Erlangen 1890], S. 10, 39; P. C. H. 31, 173, 191). In den Samen von Nigella aristata Sb. et Sm. (KELLER, *Ar.* 246, 7). — B. Beim Erhitzen des Silbersalzes der Damasceninsäure (s. o.) mit überschüssigem Methyljodid im geschlossenen Rohr im Wasserbade (K., *Ar.* 246, 29). — Darst. Man zieht die zerquetschten Samen von Nigella damascena L. wiederholt mit Benzin aus, schüttelt die durch Absitzenlassen geklärten Benzinlösungen mit verd. Salzsäure und versetzt die filtrierte salzsaure Lösung mit einem Überschuß von Sodaauslösung; man löst den so erhaltenen Niederschlag in absol. Alkohol, filtriert, läßt die alkoh. Lösung verdunsten und reinigt den erhaltenen Rückstand durch wiederholtes Schmelzen und Krystallisierenlassen (SCHNEIDER). Man zieht die nicht zerquetschten Samen von Nigella damascena L. mit salzsaurem Wasser kalt aus und schüttelt die mit Soda alkalisch gemachten Auszüge mit Benzin; die Benzinlösungen werden wie oben verarbeitet (SCHNEIDER). — Bläulich fluorescierende, narkotisch riechende (SCHN.; POMMEREHNE, *Ar.* 236, 543) Prismen (aus absol. Alkohol). F:  $26^\circ$  (P., *Ar.* 236, 543),  $27^\circ$  (unkorr.) (SCHN.). Kp<sub>10</sub>:  $157^\circ$  (SCHIMMEL & Co., *C.* 1899 II, 880; vgl. KAUFMANN, ROTHEIN, *B.* 49 [1916], 584), Kp<sub>760</sub>: ca.  $270^\circ$  (E.). Mit Wasserdampf flüchtig (SCHN.). Unlöslich in kaltem Wasser, wenig löslich in siedendem Wasser, leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin; die Lösungen fluorescieren blau (SCHN.). — Wird sehr leicht, z. B. schon beim Umkrystallisieren seines Hydrochlorids aus Wasser zu Damasceninsäure (s. o.) verseift (K., *Ar.* 246, 29; 263 [1925], 482; E.; vgl. SCH. & Co.). Gibt mit salpetriger Säure 2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester (S. 589) (K., *Ar.* 246, 11). Liefert beim Kochen mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflußkühler das Hydrojodid des 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-methylesters (S. 589) (K., *Ar.* 246, 10). —  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl + H_2O$ . Prismen oder Nadeln. Verliert im Vakuum 1 Mol. Wasser (K., *Ar.* 246, 9).

F: 121° (SCHN.; Kz., Ar. 246, 9). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol, unlöslich in Äther; die alkoh. Lösung fluoresciert nicht (Kz., Ar. 246, 9). —  $C_{10}H_{13}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln. F: 168—170° (SCHN.). — Nitrat. Säulen (aus Wasser). F: 98°; ist bei 180° blau gefärbt (SCHN.). —  $2 C_{10}H_{13}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Gelbe Nadeln. F: 191° (Kz., Ar. 246, 9, 29).

**2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure**  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch 2½-stdg. Erhitzen von Damasceninsäure (S. 588) mit überschüssigem Methyljodid in Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade; man zersetzt das entstandene Hydrojodid mit Sodalösung (KELLER, Ar. 242, 317, 318). — Farblose Blättchen (aus Essigester + Petroläther). F: 118—119°; leicht löslich in Alkohol, Essigester und Chloroform, etwas schwerer in Wasser, fast unlöslich in Petroläther (K.). — Liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-jodmethylat (s. u.) (K.). — Hydrochlorid. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (POMMERHNE, Ar. 238, 552). —  $C_{10}H_{13}O_3N + HI + 2 H_2O$ . Farblose Nadeln oder Blättchen. Schmilzt lufttrocken bei 168—170° (P.), 172—173°; sehr leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (K.). — Nitrat. Nadeln (aus Wasser oder absol. Alkohol). F: 120—121°; färbt sich an der Luft gelb (P.). —  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Dunkelgelbe Tafeln oder Nadeln. F: 153—155° (P.). —  $2 C_{10}H_{13}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rötlichgelbe Nadeln. Schmilzt lufttrocken bei ca. 181—183° (P.).

**2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester**  $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Das Hydrojodid entsteht beim Kochen von Damascenin (S. 588) mit Methyljodid und Methylalkohol am Rückflußkühler (KELLER, Ar. 246, 10). —  $C_{11}H_{15}O_3N + HI$ . Nadeln und Tafeln (aus Wasser). F: 140°. Leicht löslich in Wasser.

**2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure-hydroxymethylat**  $C_{11}H_{17}O_4N = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das Jodid entsteht beim Erhitzen von 2-Dimethylamino-3-methoxy-benzoesäure (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol im geschlossenen Rohr im Wasserbade (KELLER, Ar. 242, 319). — Chlorid. Verwitternde Nadeln (aus verdunstendem Alkohol). F: 185—186°. — Jodid  $C_{11}H_{16}O_3N \cdot I + H_2O$ . Weiße Krystalle (aus Wasser). Schmilzt nach dem Trocknen über Schwefelsäure oder bei 50—60° bei 164—166°, lufttrocken bei 175—176°. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**2-[Acetylmethylamino]-3-methoxy-benzoesäure**  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von Damasceninsäure (S. 588) mit Essigsäureanhydrid (KELLER, Ar. 242, 315). — Rechteckige Tafeln (aus verd. Alkohol), Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 203—204°. Fast unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther.

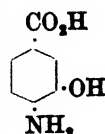
**2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_4N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Damasceninsäure (S. 588) in salzsaurer Lösung (KELLER, Ar. 242, 321). — Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei 150—152°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Essigester, ziemlich leicht in heißem, schwer in kaltem Wasser.

**2-Methylnitrosamino-3-methoxy-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{11}O_4N_2 = ON \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf Damascenin (S. 588) in salzsaurer Lösung (KELLER, Ar. 246, 11). — Strahlig-krystallinische Masse (aus verd. Alkohol). Erweicht bei 60°, schmilzt dann allmählich und ist bei 72° ganz geschmolzen.

**x-Brom-2-methylamino-3-methoxy-benzoesäure**  $C_9H_{10}O_3NBr = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3Br(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Das bromwasserstoffsaurer Salz entsteht beim Hinzufügen einer konz. Lösung von Brom in absol. Alkohol zu einer absolut-alkoholischen Lösung von Damasceninsäure (KELLER, Ar. 242, 314). —  $C_9H_{10}O_3NBr + HBr$ . Nadeln. F: 206—208°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther.

#### 4-Amino-3-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**4-Amino-3-oxy-benzoesäure**  $C_7H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 146) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 43; Er., D. R. P. 97335; C. 1898 II, 526). — Blättchen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 216° nach vorheriger Dunkel-färbung. Leicht löslich in Alkohol und Aceton. Gibt mit  $FeCl_3$  dunkelblaue Färbung bezw. braunen Niederschlag.



**Methylester**  $C_8H_9O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 146) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (Er.,

Pr., A. 311, 44; *Er.*, D. R. P. 97335; *C.* 1898 II, 526). Beim Kochen von 4-Amino-3-oxy-benzoesäure mit Methylalkohol und konz. Schwefelsäure am Rückflußkühler (*Er.*, Pr.; *Er.*). — Blättchen (aus Benzol oder Wasser). F: 120—121°; leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und heißem Benzol, schwer in Wasser, unlöslich in Ligroin; gibt mit  $FeCl_3$  Braunfärbung (*Er.*, Pr.; *Er.*). Wirkt anästhesierend. — Wurde unter der Bezeichnung „Orthoform“ als Lokalanästhetikum empfohlen (*Er.*, HEINZ, *C.* 1897 II, 673; *Er.*, A. 311, 33). — Hydrochlorid. Krystalle. In Wasser sehr leicht löslich; die Lösung reagiert sauer (*Er.*, HEINZ). — Salz der „Benzylsulfonsäure“ (*Bd.* XI, S. 116). Nadeln. F: 210° (Zers.) (Höchster Farbw., D. R. P. 147580; *C.* 1904 I, 130).

Äthylester  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Reduktion von 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure-äthylester (*Bd.* X, S. 146) mit Zinnchlorür und Salzsäure (*Er.*, Pr., A. 311, 45; *Er.*, D. R. P. 97335; *C.* 1898 II, 526). Beim Behandeln von 4-Amino-3-oxy-benzoesäure mit Äthylalkohol und Schwefelsäure (*Er.*, Pr.; *Er.*). — Blättchen (aus Chloroform-Ligroin). F: 98°; schwer löslich in Wasser, Ligroin oder Chloroform; sonst leicht löslich; gibt mit  $FeCl_3$  eine braugelbe Färbung (*Er.*, Pr.; *Er.*, HEINZ, *C.* 1897 II, 672; *Er.*).

4-Isoamylamino-3-oxy-benzoesäure  $C_{13}H_{17}O_3N = C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_4H_9$ . *B.* Bei der Behandlung des 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylesters mit Natrium und Isoamylalkohol (*Er.*, HÜTZ, A. 311, 74). — Nadeln (aus Wasser oder Benzol). F: 171—172°.

Äthylester  $C_{14}H_{21}O_3N = C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_2H_5$ . *B.* Beim Kochen einer mit Salzsäure gesättigten alkoh. Lösung der 4-Isoamylamino-3-oxy-benzoesäure unter Rückfluß (*Er.*, HÜTZ, A. 311, 75). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 108—109°. Löslich in verd. Natronlauge und Mineralsäuren.

4-[ $\beta,\beta$ -Trichlor-äthylidenamino]-3-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_8O_3NCl_2 = CCl_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Zusammenreiben von 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester mit der äquimolekularen Menge Chloral oder durch Eintragen des Esters in geschmolzenes Chloralhydrat (KALLE & Co., D. R. P. 112216; *C.* 1900 II, 791). — Gelbe Krusten. F: 135°. Sehr schwer löslich in Wasser, leicht in warmem Alkohol und Äther.

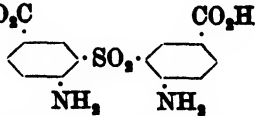
4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen einer Suspension des 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylesters in Benzol mit Chloracetylchlorid auf dem Wasserbade (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 157, 161; *Er.*, D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Nadeln (aus Alkohol). F: 187—188° (*Er.*, O.). Unlöslich in Benzol (*Er.*, O.). — Liefert beim Auflösen in verd. Natronlauge oder beim Erwärmen der verd. alkoh. Lösung mit Pottasche 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(7)-methylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4330) (*Er.*, O.).

4-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-3-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Neben 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(7)-methylester (Syst. No. 4330), bei der Einw. von Diäthylamin auf 4-Chloracetamino-3-oxy-benzoesäure-methylester (*Er.*, O., A. 311, 168; *Er.*, D. R. P. 106502; *C.* 1900 I, 883). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 157—158°. Leicht löslich in Äther und Aceton. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Aceton). F: 95—96°. Gibt mit  $FeCl_3$  eine violette Färbung.

4-Isoamylnitrosamino-3-oxy-benzoesäure  $C_{15}H_{19}O_4N_2 = ON \cdot N(C_4H_9) \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Behandeln einer angesäuerten Lösung der 4-Isoamylamino-3-oxy-benzoesäure mit Natriumnitrit (EINHORN, HÜTZ, A. 311, 75). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 152° bis 153°.

2,6-Dinitro-4-amino-3-oxy-benzonitril, 2,4-Dinitro-6-amino-3-cyan-phenol  $C_7H_4O_4N_4 = H_2N \cdot C_6H_2(NO_2)_2(OH) \cdot CN$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht beim Erwärmen von Pikraminsäure (*Bd.* XIII, S. 394) mit Cyankalium in wenig Wasser auf dem Wasserbade [neben dem Kaliumsalz des 6-Nitro-2-hydroxylamino-4-amino-3-oxy-benzonitrils (Syst. No. 1939)]; man zerlegt das Kaliumsalz durch Salzsäure (BORSCH, HEYDE, *B.* 36, 3940). — Rotgelbes Pulver (aus Methylalkohol). Verpufft beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, fast unlöslich in Wasser. — Liefert durch Entamidierung 2,6-Dinitro-3-oxy-benzonitril (*Bd.* X, S. 147). —  $NH_4C_7H_4O_4N_4$ . Dunkelpurp. Krystalle.

Zersetzt sich gegen 150° explosionsartig. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4$ . Dunkelbraune, metallglänzende Krystalle. In Wasser mit dunkelroter Farbe löslich. — Salz des Anilins  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Dunkelrote Krystalle. Zersetzt sich bei ca. 150° explosionsartig. Leicht löslich in Wasser.

**6,6'-Diamino-diphenylsulfon-dicarbonssäure-(3,3')<sup>1)</sup>**  $\text{HO}_2\text{C}$    $\text{CO}_2\text{H}$   
 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 4-Amino-benzoesäure mit rauchender Schwefelsäure auf 170—190° (MICHAEL, NORTON, B. 10, 581). — Farnkrautähnliche Krystallbüschel (aus Wasser). Schmilzt oberhalb 350°. Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in Alkohol und Äther, schwer löslich in Chloroform. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ . Blättchen. In kaltem Wasser fast unlöslich. — Bariumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. — Bleisalz. Fast unlöslich in Wasser.

#### 6-Amino-3-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**6-Amino-3-oxy-benzoesäure**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-benzoesäure (Bd. IX, S. 370) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1932). Neben Azoxybenzoldicarbonssäure-(2,2') (Syst. No. 2214) und anderen Produkten, beim Kochen von 2-Hydroxylamino-benzoesäure (Syst. No. 1939) mit Wasser in einem Kohlendioxidstrom (BAMBERGER, PYMAN, B. 42, 2309). Beim Erwärmen von 6-Benzolazo-3-oxy-benzoesäure (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür (LIMPRICHT, A. 263, 234) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, G. 36 II, 310). — Prismen (aus wäbr. Lösung). Der Schmelzpunkt variiert mit der Art des Erhitzens; bei Benutzung eines auf 218° vorgewärmten Bades wurde der Schmelzpunkt 248° gefunden (B., Pr.). Sehr schwer löslich in Wasser (L., A. 263, 234; Pu.) und den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Säuren und in verd. Alkalien mit blauer Fluorescenz (Pu.). — Die wäbr. Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine rotbraune Färbung (G.; Pu.). Die ammoniakalische Lösung der Säure färbt sich beim Stehen intensiv violett und reduziert Silbersalzlösung in der Kälte (G.). Beim Erhitzen des Hydrochlorids in einem Kohlendioxidstrom auf 150—200° entsteht 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (L., A. 263, 235). Beim Erhitzen des Hydrochlorids mit Anilin entstehen 4-Oxydiphenylamin (Bd. XIII, S. 444) und N,N'-Diphenyl-p-phenyldiamin (Bd. XIII, S. 80) (L., B. 22, 2912). —  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N} + \text{HCl}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (L., A. 263, 234). —  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_5\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Krystalle (aus Wasser) (G.).

**Methylester**  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{CH}_3$ . B. Durch Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-benzoesäure-methylester in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1933). — Nadeln (aus Wasser). F: 153°; die wäbr. Lösung wird durch Eisenchlorid rot gefärbt; reduziert ammoniakalische Silbersalzlösung in der Kälte (G.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672).

**Äthylester**  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung. — Nadeln (aus Wasser). F: 146° (GATTERMANN, B. 27, 1933).

**6-Anilino-3-methoxy-benzoesäure, 4-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 1—2-stdg. Kochen einer Lösung von 1 g 6-chlor-3-methoxy-benzoesäurem Kalium (Bd. X, S. 143) in 5 ccm Isoamylalkohol mit 2—3 g Anilin, 1 g Kaliumcarbonat und ca. 0,05 g Kupferpulver unter Rückfluß (ULLMANN, KIPFER, B. 38, 2125). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 158°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig mit gelber Farbe, schwer in Benzol, sehr wenig in siedendem Ligroin; die Lösungen in Alkalien sind fast farblos. — Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 2-Methoxy-acridon (Syst. No. 3239).

**6-β-Naphthylamino-3-methoxy-benzoesäure**  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen einer Lösung von 6-chlor-3-methoxy-benzoesäurem Kalium in Isoamylalkohol mit β-Naphthylamin, Kaliumcarbonat und etwas Kupferpulver (ULLMANN, KIPFER, B. 38, 2126). — Gelbe Nadeln. F: 171°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig mit gelber Farbe, wenig in Ligroin, unlöslich in Wasser.

**6-o-Anisidino-3-methoxy-benzoesäure, 4,2'-Dimethoxy-diphenylamin-carbonsäure-(2)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei 2—3-stdg. Erhitzen einer Lösung von 2 g 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure in 15 ccm Isoamylalkohol mit 3,6 g

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von M. T. BOGERT.



**o-Anisidin** (Bd. XIII, S. 358), 2 g Kaliumcarbonat und ca. 0,1 g Kupfer (ULLMANN, KIPPER, B. 88, 2126). — Gelbe Nadeln (aus Benzol). F: 192°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, ziemlich in Alkohol, Eisessig und Benzol in der Wärme mit gelber Farbe; die smaragdgrüne Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen braun und fluoresciert grün.

**6-[2-Nitro-benzalamino]-3-oxy-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln gleicher Mengen 2-Nitro-benzaldehyd und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure in Alkohol (PUXEDDU, G. 89 II, 23). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 220°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Ligroin, Äther, Benzol und Chloroform, sehr wenig löslich in kaltem Alkohol und kaltem Eisessig.

**6-[3-Nitro-benzalamino]-3-oxy-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 6-Amino-3-oxy-benzoesäure und 3-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, G. 89 II, 24). — Gelbgrüne Prismen (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240°.

**6-[4-Nitro-benzalamino]-3-oxy-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Nitro-benzaldehyd und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Schütteln in Alkohol (P., G. 89 II, 24). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich oberhalb 240°.

**6-Salicylal-amino-3-oxy-benzoesäure**  $C_{14}H_{11}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure in Alkohol (P., G. 89 II, 25). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). Zersetzt sich bei 248°. Unlöslich in Wasser, fast unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform; löslich in warmem Eisessig und warmem Alkohol; leicht löslich in verd. Salzsäure.

**6-Anisal-amino-3-oxy-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Anisaldehyd und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure durch Schütteln in Alkohol (P., G. 89 II, 26). — Gelbe Nadeln (aus schwach verdünntem Alkohol). F: 227,8°. Unlöslich in Wasser und fast allen organischen Solvenzien, löslich in warmem Alkohol mit blauer Fluorescenz.

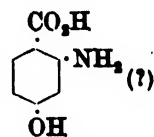
**6-Vanillalamino-3-oxy-benzoesäure**  $C_{15}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus Vanillin (Bd. VIII, S. 247) und 6-Amino-3-oxy-benzoesäure in Alkohol (P., G. 89 II, 27). — Rote und gelbe Krystalle. F: 267° (Zers.).

**3. Aminoderivate der 4-Oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 149).

#### Monoaminoderivate der 4-Oxy-benzoesäure.

##### 2-Amino-4-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**2-Amino-4-oxy-benzoesäure** (P)  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 12-stdg. Erhitzen von 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) mit wäßr. Ammoniumcarbonatlösung unter Druck auf 110° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 50835; *Frdl.* 2, 139). — Nadeln (aus Äther). Schmilzt bei 148° unter Zersetzung in 3-Amino-phenol und Kohlendioxyd. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol, Toluol und Chloroform. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in Wasser. — Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.



Sulfat. Nadeln. Schwer löslich in Wasser.

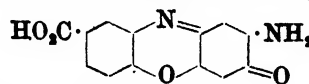
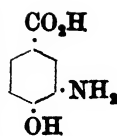
**2-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure** (P)  $C_9H_{11}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei Einw. von Kohlendioxyd auf trocknes 3-Dimethylamino-phenol-natrium oder -kalium (Bd. XIII, S. 405) bei 120—140° unter Druck (Ges. f. ch. Ind., D. R. P. 50835; *Frdl.* 2, 139). — Nadeln (aus Toluol). Schmilzt bei 145—146° unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Schwer löslich in Wasser, leichter in heißem Alkohol und Benzol. — Das Hydrochlorid und die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser.

**2-Anilino-4-methoxy-benzoesäure, 2-Anilino-anissäure<sup>1)</sup>, 5-Methoxy-diphenylamin-carbonsäure** (2)  $C_{14}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Chlor-anissäure (Bd. X, S. 175) und Anilin in amyalkoholischer Lösung in Gegenwart von Pottasche und etwas Kupferpulver (ULLMANN, WAGNER, A. 355, 370). — Blättchen (aus Benzol). F: 178°. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Ligroin, schwer in kaltem Benzol, leicht in Alkohol und Eisessig. — Gibt beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure 3-Methoxy-acridon (Syst. No. 3239).

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anissäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

## 3-Amino-4-oxy-benzoesäure und ihre Derivate.

**3-Amino-4-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_3N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-äthylesters (S. 594) mit verd. Salzsäure (1 Vol. konz. Salzsäure + 1 Vol. Wasser) (AUWERS, RÖHRIG, *B.* 30, 992). Beim Behandeln der 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 181) mit Zinn und Salzsäure (BARTH, *Z.* 1866, 648; DIEPOLDER, *B.* 29, 1757). — Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser); wird bei 100° wasserfrei; schmilzt wasserfrei bei 201°; fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol, schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in heißem Eisessig und Wasser (AU., R.). — Gibt bei der Destillation 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) (D.). Das salzsaure Salz gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure die Aminophenoxazoncarbon-säure der nebenstehenden Formel (s. bei der entsprechenden Leukoverbindung, Syst. No. 4386) (D.). Gibt mit salpetriger Säure 3-Diazo-4-oxy-benzoesäure  $C_7H_4O_3N_3$  (Syst. No. 2201) (D.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 55649, 58271, 60494, 62003, 86314; *Frdl.* 2, 329; 3, 614, 617, 629; 4, 795; ERDMANN, BORGMANN, D. R. P. 78409; *Frdl.* 4, 785. —  $C_7H_5O_3N + HCl$ . Blättchen (aus Alkohol) (AU., R.). — Sulfat. Nadeln (BARTH).



**3-Amino-4-methoxy-benzoesäure, 3-Amino-anissäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_7O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Verseifen des 3-Amino-anissäure-methylesters (S. 594) mit Natronlauge (AUWERS, *B.* 30, 1477). Beim Behandeln von 3-Nitro-anissäure (Bd. X, S. 181) mit alkoh. Schwefelammonium (ZININ, *A.* 92, 327; CAHOURES, *A.* 109, 21; AU., *B.* 30, 1477) oder besser mit Zinn und Salzsäure (AU.). Beim Behandeln von 5-Brom-3-amino-anissäure (S. 598) mit Zink und Salzsäure (BALBIANO, *G.* 14, 247). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). *F:* 204° (AU.), 204–205° (ZERS.) (BAL.). Löst sich sehr wenig in kaltem Wasser und Äther, leicht in heißem Alkohol (Z.; BAL.). Löst sich in ca. 800 Tln. siedendem Wasser (Z.). — Zerfällt beim Erhitzen mit Bariumoxyd in Kohlendioxyd und o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) (C.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 63069; *Frdl.* 3, 630. —  $AgC_8H_7O_3N$ . Käsiger Niederschlag (Z.). —  $Ca(C_8H_7O_3N)_2$  (bei 80°). Krystallisiert schwer. Sehr leicht löslich in Wasser (BAL.). —  $C_8H_7O_3N + HCl$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, leicht in Wasser, kaum löslich in überschüssiger Salzsäure (C.). —  $C_8H_7O_3N + HI$ . Blättchen oder Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol (GRIESS, *A.* 117, 54). —  $2 C_8H_7O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (C.). —  $C_8H_7O_3N + HNO_3$ . Prismen (C.). —  $2 C_8H_7O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser und in heißem Alkohol (C.).

**3-Amino-4-äthoxy-benzoesäure**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Oxydation von 3-Acetamino-4-äthoxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 603) und Abspaltung der Acetylgruppe (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 189838; *C.* 1908 I, 423). — *F:* 198–199°. Schwer löslich in Wasser, leicht in heißem Äthylalkohol oder Methylalkohol. — Hydrochlorid. Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser.

**3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester**  $C_8H_7O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Durch Sättigen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure in der zehnfachen Menge Methylalkohol mit Chlorwasserstoff und 8-stdg. Kochen der Flüssigkeit (EINHORN, PFYL, *A.* 311, 46; *Er.*, D. R. P. 97333; *C.* 1898 II, 525). Durch Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 182) in wäßr. Alkohol mit Aluminiumamalgam (AUWERS, RÖHRIG, *B.* 30, 991), mit Zinn und Salzsäure (*Er.*, D. R. P. 97334; *C.* 1898 II, 526) oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (*Er.*, *Fr.*). — Dimorph; scheidet sich aus Chloroform, Benzol oder Eisessig gewöhnlich in Nadeln vom Schmelzpunkt 142° ab (*Er.*, *Fr.*), aus Chloroform gelegentlich auch in Krystallen vom Schmelzpunkt 110–111° (AU., RÖ.; *Er.*, *Fr.*). Die Form vom Schmelzpunkt 110–111° entsteht stets beim langsamen Verdunsten einer mit etwas Äthylendiamin versetzten wäßrigen Lösung (*Er.*, RUPPERT, *A.* 325, 305). Die Form vom Schmelzpunkt 110° bis 111° zeigt nach dem Erstarren den Schmelzpunkt 142° (*Er.*, *Fr.*). Leicht löslich in heißem Wasser, Äther und Alkohol, schwer in Benzol (*Er.*, D. R. P. 97333). Kryoskopisches Verhalten in Naphthalin: AUWERS, ORTON, *Ph. Ch.* 21, 350. Löst sich in konz. Salpetersäure mit intensiv roter Farbe, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet (*Er.*, *Rv.*). Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung bzw. schmutziggrünen Niederschlag (*Er.*, *Fr.*, *A.* 311, 46; *Er.*, HENZ, *C.* 1897 II, 672); das salzsaure Salz gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung (*Er.*, *Rv.*). — Liefert beim Stehen mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid in alkoholisch-alkalischer Lösung

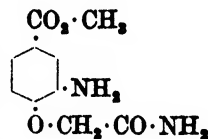
<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anissäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

3-Dimethylamino-anissäure-jodmethylat  $(CH_3)_2NI \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (S. 595), beim Kochen mit überschüssigem Methyljodid in alkoh. Lösung dagegen 3-Methylamino- und 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 595) (Ei., Ru.). Wurde unter der Bezeichnung „Orthoform neu“ als Lokalanästhetikum eingeführt (Ei., A. 311, 33). —  $C_9H_9O_3N + HCl$ . Nadeln (aus absol. Alkohol). F: 225° (Zers.); leicht löslich in Wasser (Ei., Ru.). —  $C_9H_9O_3N + HBr$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 232° (Zers.); löslich in Wasser (Ei., Ru.). —  $2 C_9H_9O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (Ei., Ru.). —  $C_9H_9O_3N + HNO_3$ . Nadeln (aus absol. Alkohol) (Ei., Ru.). —  $2 C_9H_9O_3N + 2 HCl + ZnCl_2$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 243° (Ei., Ru.). —  $C_9H_9O_3N + HgCl_2$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 165°; schwer löslich in kaltem Wasser; zersetzt sich beim Erwärmen mit Wasser unter Abscheidung von Quecksilberoxyd und Quecksilber (Ei., Ru.). —  $C_9H_9O_3N + HCl + HgCl_2 + H_2O$ . Schwach rötlich gefärbte Nadeln (aus wäßriger, chlorwasserstoffhaltiger Lösung). F: 185°; ziemlich leicht löslich in Wasser (Ei., Ru.). —  $2 C_9H_9O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Nadeln. F: 225°; scheidet beim Erwärmen in wäßr. Lösung leicht Platin ab (Ei., Ru.). — Salz der Benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 116). Nadeln. F: 235° (Zers.) (Höchstes Farbw., D. R. P. 147580; C. 1904 I, 130). — Salz der m-Benzoldisulfonsäure (Bd. XI, S. 199). Nadeln. F: 142° (Zers.) (RITSERT, D. R. P. 150070; C. 1904 I, 975).

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Amino-anissäure-methylester<sup>1)</sup>  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-anissäure-methylester (Bd. X, S. 182) in wäßrig-alkoholischer Lösung mit Aluminiumamalgam (AUWERS, B. 30, 1477) oder in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (CAHOUS, A. 109, 26). — Nadeln (aus Ligroin). F: 85–86° (Au.). Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln (Au.). — Hydrochlorid. Nadeln. F: 213°; wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672). —  $2 C_9H_{11}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Rötliche Prismen. Leicht löslich in warmem Alkohol (C.).

3-Amino-4-benzoyloxy-benzoesäure-methylester  $C_{11}H_{13}O_4N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Nadeln. F: 157–158°; wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672).

2-Amino-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid  $C_{10}H_{12}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-4-carbomethoxy-phenoxyessigsäure-amid (Bd. X, S. 182) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam in alkoh. Lösung (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 337). — Nadeln (aus Alkohol). F: 178°. Löslich in Alkohol, Methylalkohol und Essigester, unlöslich in Wasser, Äther, Benzol und Chloroform; leicht löslich in verd. Mineralsäuren. — Geht durch längere Einw. verd. Mineralsäuren sowie beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (etwa 190°) in 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(6)-methylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3 \begin{matrix} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ \text{O} \text{---} \text{CH}_2 \end{matrix}$  (Syst. No. 4330) über.



3-Amino-4-oxy-benzoesäure-äthylester  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure mit Alkohol (EINHORN, PFYL, A. 311, 46; Ei., D. R. P. 97333; C. 1898 II, 525). Aus 3-Nitro-4-oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 182) durch Reduktion mit Aluminiumamalgam (AUWERS, RÖHRIG, B. 30, 991), mit Zinn und Salzsäure (Ei., D. R. P. 97334; C. 1898 II, 526) oder mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (Ei., Pf.). Aus 4-Oxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 159) durch Kuppelung mit p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) und Reduktion der entstehenden Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 111932; C. 1900 II, 650). — Dimorph (Ei., Pf.). Nadelchen (aus Chloroform und wenig Ligroin) vom Schmelzpunkt 84° bzw. Blättchen (aus Eisessig) vom Schmelzpunkt 112° (Ei., Pf.). Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Äther (Ei., D. R. P. 97334), schwer in Chloroform, Benzol und Ligroin (Ei., Pf.). Gibt mit Eisenchlorid Grünfärbung (Ei., Pf.; Ei., HEINZ, C. 1897 II, 672). Wirkt anästhesierend (Ei., H.). — Das Hydrochlorid ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich (Ei., D. R. P. 97334).

3-Amino-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Amino-anissäure-äthylester<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion von 3-Nitro-anissäure-äthylester (Bd. X, S. 182) in alkoh. Lösung mit Schwefelammonium (CAHOUS, A. 109, 25). — Prismen. Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther. —  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, Äther, heißem Wasser. —  $2 C_{10}H_{13}O_3N + 2 HCl + PtCl_4$ . Bräunlichrote Prismen. Unlöslich in Äther.

3-Amino-4-oxy-benzonitril, 2-Amino-4-cyan-phenol  $C_7H_7ON_2 = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CN$ . B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-oxy-benzonitril (Bd. X, S. 183) mit Aluminium-

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anissäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

amalgam in verd. Alkohol (AUWERS, RÖHRIG, *B.* 30, 997). — Blättchen (aus Wasser). F: 157° bis 158°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und heißem Wasser, ziemlich löslich in Eisessig, schwer in Benzol, fast unlöslich in Ligroin.

**3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure**  $C_6H_9O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Man kocht 16,7 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 593) und 57,8 g Methyljodid 5—6 Stdn. in alkoh. Lösung, destilliert einen Teil des Lösungsmittels ab und fällt mit Äther die jodwasserstoffsäuren Salze des 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure-methylesters und 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylesters aus; man macht mit Soda das Gemisch der beiden Basen frei und erwärmt es mit Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) auf dem Wasserbade; Äther nimmt aus dem Reaktionsgemisch den 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester auf, während er 3-Methyl-benzoxazon-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. No. 4330) ungelöst läßt; aus letzterer Verbindung erhält man durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° die 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 327). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°. — Hydrochlorid. Kryställchen (aus Alkohol + Essigester). F: 220°.

**3-Methylamino-4-methoxy-benzoesäure, 3-Methylamino-anissäure**<sup>1)</sup>  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Methyljodid auf 3-amino-anissaures Kalium (GRIESS, *B.* 5, 1042). — Nadeln. Schmilzt oberhalb 200°. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Alkohol oder Äther, leicht in heißem Alkohol. —  $C_9H_{11}O_3N + HCl + H_2O$ . Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in kalter Salzsäure.

**3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester**  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Man sättigt die methylalkoholische Lösung von 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure mit Chlorwasserstoff und kocht 1 Stde. (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 329). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 154°.

**3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* s. im Artikel 3-Methylamino-4-oxy-benzoesäure. — Prismen (aus verd. Alkohol). F: 59,5—60°; leicht löslich in Natronlauge, schwieriger in Sodalösung; färbt sich mit Eisenchlorid violett (El., *R.*, *A.* 325, 330). Verhalten gegen siedende Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 862, 871. —  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Wasser). F: 176° (El., *R.*). — Chloroplatinat. Gelbe Nadeln (aus Wasser). F: 197° (El., *R.*).

**3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-methylester, 3-Dimethylamino-anissäure-methylester**<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Bei der trocknen Destillation von 3-Dimethylamino-anissäure-methylbetain (s. u.) (GRIESS, *B.* 6, 588; EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 326). Das jodwasserstoffsäure Salz entsteht beim Erwärmen von 3-Amino-anissäure-methylester (S. 594) und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (El., *R.*). — Farbloses, an der Luft sich dunkelbraun färbendes, stark lichtbrechendes Öl. Kp: 288° (Gr.; El., *R.*). Unlöslich in Wasser (Gr.). —  $C_{11}H_{15}O_3N + HI$ . Warzen (aus Alkohol). F: 177° (El., *R.*).

**3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-hydroxymethylat, 3-Dimethylamino-anissäure-hydroxymethylat**<sup>1)</sup>, Ammoniumbase des 3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-methylbetains, Ammoniumbase des Trimethylanisbetains  $C_{11}H_{17}O_4N = (CH_3)_3N(OH) \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Das Jodid entsteht bei mehrtägigem Stehen von 3-Amino-anissäure (S. 593) mit 3 Mol.-Gew. Methyljodid und konz. Kalilauge in Methylalkohol (GRIESS, *B.* 6, 587) sowie bei mehrtägigem Stehen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 593) mit Methyljodid in alkoh.-alkalischer Lösung (EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 325); aus dem Jodid erhält man durch Behandlung mit Bleihydroxyd das 3-Dimethylamino-anissäure-methylbetain (s. u.) (G.). — Jodid  $C_{11}H_{17}O_4N \cdot I + H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). F: 206° (El., *R.*). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (Gr.). — Chloroplatinat  $2C_{11}H_{17}O_4N \cdot Cl + PtCl_4$ . Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (G.).

**Anhydrid, 3-Dimethylamino-4-methoxy-benzoesäure-methylbetain, 3-Dimethylamino-anissäure-methylbetain, Trimethylanisbetain**  $C_{11}H_{15}O_3N = (CH_3)_3N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO \cdot O$ . *B.* s. im vorangehenden Artikel. — Prismen mit 5  $H_2O$  (aus Wasser). Schmeckt bitter (GRIESS, *B.* 6, 587). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther (G.). Gibt bei der Destillation 3-Dimethylamino-anissäure-methylester (G.; EINHORN, RUPPERT, *A.* 325, 326).

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Anissäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

[3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester]-jodmethylat  $C_{11}H_{16}O_3NI = (CH_3)_2NI \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Dimethylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester (S. 595) in methylalkoholischer Lösung durch Methyljodid (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 190°.

3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Kochen von 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester mit Äthyljodid in alkoh. Lösung entsteht ein Gemisch der Hydrojodide von 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester; man macht die Basen mit Soda frei, löst sie in verd. Natronlauge und schüttelt mit einer Phosgen-Toluol-Lösung unter Eiskühlung, bis saure Reaktion eintritt; 3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester bleibt gelöst, während 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester in 3-Äthyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. No. 4330) übergeht, der ausfällt; man erhitzt diese Verbindung mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° und verestert die erhaltene 3-Äthylamino-4-oxy-benzoesäure durch Kochen mit methylalkoholischer Salzsäure (Er., R., A. 325, 330). — Nadeln (aus Alkohol). F: 117° (Er., R.). — Verhalten beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure: GOLDSCHMIEDT, M. 27, 863, 871. — Hydrochlorid  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 210° (Er., R.).

3-Diäthylamino-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{12}H_{17}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man läßt eine Mischung von 25 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester, 70 g Äthyljodid und 15 g Ätzkali 2 Tage in alkoh. Lösung stehen (Er., R., A. 325, 332). Eine weitere Bildung s. im vorangehenden Artikel. — Helles, stark lichtbrechendes Öl. Erstarrt unterhalb 0°. Kp: 285°. Gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung. — Hydrobromid. Nadeln (aus Alkohol). F: 202°. —  $C_{12}H_{17}O_3N + HI$ . Nadeln (aus Alkohol + Essigester). F: 188°.

3-Isoamylamino-4-oxy-benzoesäure  $C_{13}H_{17}O_3N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Behandlung des 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylesters (S. 593) mit Natrium und Isoamylalkohol (EINHORN, HÜTZ, A. 311, 76). — Amorpher Niederschlag. —  $C_{13}H_{17}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus verd. Salzsäure). Zersetzt sich bei 238°.

Äthylester  $C_{14}H_{21}O_3N = C_5H_{11} \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch 1-stdg. Kochen der mit Chlorwasserstoff gesättigten alkoh. Lösung von 3-Isoamylamino-4-oxy-benzoesäure (s. o.) (Er., H., A. 311, 77). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 69–71°.

3-[β,β-Trichlor-äthylidenamino]-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_9O_3NCl_3 = CCl_3 \cdot CH : N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Chloral (KALLE & Co., D. R. P. 112216; C. 1900 II, 791). — Gelbe Krusten. F: 152°. Leicht löslich in warmem Alkohol und Äther, schwer in Wasser. Spaltet beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren Chloral ab.

3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Acetylchlorid in Benzol beim Kochen (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 320). — Nadeln (aus Methylalkohol). F: 198°. Löslich in Alkalilauge.

3-Chloracetamino-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{10}H_{10}O_4NCl = CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Chloracetylchlorid in Benzol (EINHORN, OFFENHEIMER, A. 311, 161; Er., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). Aus 1 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und etwa 5 g Chloressigsäure durch Zusammenschmelzen bei 150–160° (Er., RUPPERT, A. 325, 332). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 191–192°.

3-Acetamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester  $C_{11}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Neben 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester (Syst. No. 4308) bei der Reduktion des 3-Nitro-4-acetoxy-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 183) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer oder essigsaurer Lösung (EINHORN, FRYL, A. 311, 67). Aus 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester durch Kochen mit verd. Alkohol oder Essigsäure (Er., Fr.). — Rhomben oder Prismen (aus Eisessig, Alkohol oder Äthylacetat). F: 199°. Schwer löslich in Äther, Wasser und Benzol, unlöslich in Ligroin. — Spaltet beim Erwärmen mit Zinkchlorid im Ölbad Wasser ab unter Bildung von 2-Methyl-benzoxazol-carbonsäure-(5)-äthylester.

3-Isobutyrylamino-4-oxy-benzoesäure-äthylester  $C_{12}H_{17}O_4N = (CH_3)_2CH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 3-Nitro-4-isobutyryloxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 183) durch Eintragen in die berechnete Menge Zinnchlorür und konz. Salzsäure (Er., Fr., A. 311, 70). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol). F: 135–136°. Löslich in Natronlauge, unlöslich in Säuren.

**3-Benzamino-4-oxy-benzoessäure-methylester**  $C_{15}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion des 3-Nitro-4-benzoyloxy-benzoessäure-methylesters (Bd. X, S. 182) mit Zinnchlorür und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 72; EL., HEINZ, C. 1897 II, 672). — Blättchen (aus Methylalkohol). F: 241°. Wirkt anästhesierend (EL., H.).

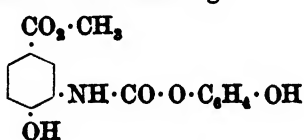
**3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoessäure, [6-Oxy-3-carboxy-phenyl]-urethan**  $C_{10}H_{11}O_5N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoessäure-methylester (s. u.) beim Erwärmen mit Natronlauge (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 323). — Nadeln (aus Methylalkohol). Schmilzt noch nicht bei 280°.

**3-Ureido-4-methoxy-benzoessäure, 3-Ureido-anissäure<sup>1)</sup>, [6-Methoxy-3-carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Man versetzt eine Lösung von salzsaurer 3-Amino-anissäure mit der äquivalenten Menge Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) (MENSCHUTKIN, A. 153, 99). — Nadeln (aus heißem Wasser). Löslich in ca. 2000 Tln. siedendem Wasser. —  $Ca(C_6H_3O_4N_2)_2 + 7H_2O$ . Nadeln.

**3-Carbäthoxyamino-4-äthoxy-benzoessäure, [6-Äthoxy-3-carboxy-phenyl]-urethan**  $C_{12}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-4-äthoxy-benzoessäure (S. 593) in verd. Sodalösung mit Chlorameisensäureäthylester (Bd. III, S. 10) (Akt. Ges. f. Anilinf., D. R. P. 189838; C. 1908 I, 423). — Nadeln (aus Alkohol). F: 211° bis 212°. Schwer löslich in Wasser und Benzol, löslich in Alkohol und Methylalkohol. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

**3-Carbäthoxyamino-4-oxy-benzoessäure-methylester, [6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-urethan**  $C_{11}H_{13}O_6N = C_6H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoessäure-methylester und Chlorameisensäure-äthylester in Pyridinlösung (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 323). — Nadelchen (aus absol. Alkohol). F: 158°. Gibt in verd. alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine nach einiger Zeit verschwindende Grünfärbung.

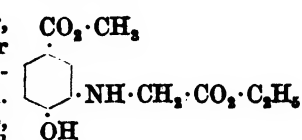
**[6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-carbamidsäure-[2-oxy-phenyl]-ester**  $C_{15}H_{13}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoessäure-methylester in äther. Lösung beim Erwärmen mit Brenzcatechincarbonat (Syst. No. 2742) auf dem Wasserbade (EL., R., A. 325, 325). — Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). F: 161°. Löslich in Alkalilauge. — Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine grüne Färbung. Zerfällt in alkoh. Lösung unter Rotfärbung leicht in Brenzcatechin und Benzoxazonon-carbonsäure-(5)-methylester (Syst. No. 4330).



**3-Ureido-4-oxy-benzoessäure-methylester, [6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-harnstoff**  $C_9H_{10}O_4N_2 = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoessäure-methylester in verdünnter salzsaurer Lösung und Kaliumcyanat (Bd. III, S. 34) (EL., R., A. 325, 321). — Prismatische Kryställchen (aus Methylalkohol). F: 183°.

**3-Thioureido-4-oxy-benzoessäure-methylester, [6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-thioharnstoff**  $C_9H_{10}O_3N_2S = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus salzsauerm 3-Amino-4-oxy-benzoessäure-methylester in wäbr. Lösung und Kaliumrhodanid (Bd. III, S. 150) beim Erwärmen auf dem Wasserbade (EL., R., A. 325, 322). — Nadeln (aus Wasser). F: 163°.

**6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure-äthylester, N-[6-Oxy-3-carbomethoxy-phenyl]-glycin-äthylester**  $C_{12}H_{15}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoessäure-methylester und Chloressigsäureäthylester in alkoh. Lösung beim Kochen unter Zugabe von Soda (EL., R., A. 325, 322). — Nadeln mit Krystallalkohol (aus verd. Alkohol). Wird beim Liegen an der Luft alkoholfrei. Schmilzt alkoholfähig bei 99–100°, alkoholfrei bei 126°. Leicht löslich in Natronlauge. Färbt sich mit Eisenchlorid in verd. alkoh. Lösung grün.



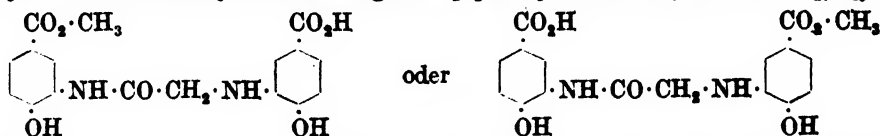
**3-[(N,N-Diäthyl-glycyl)-amino]-4-oxy-benzoessäure-methylester**  $C_{14}H_{20}O_4N_2 = (C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Neben 3-Oxo-benzoparoxazindihydrid-carbonsäure-(6)-methylester  $CH_3 \cdot O_2C \cdot C_6H_3$  (Syst. No. 4330) bei der Einw. von

Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) unter Eiskühlung auf 3-Chloracetamino-4-oxy-benzoessäure-methylester (S. 596) (EINHORN, OPPENHEIMER, A. 311, 171; EL., D. R. P. 106502; C. 1900 I, 883). — Blättchen (aus Aceton). F: 174,5°. Leicht löslich in Äther und Alkohol. — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol + Äther). Sehr hygroskopisch. Erweicht bei 60–80°, erstarrt dann und schmilzt schließlich bei 162°. Färbt sich mit Eisenchlorid violett.

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Anissäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

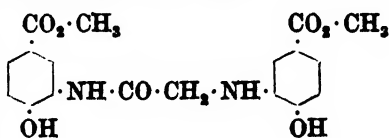


[6-Oxy-3-carboxy-anilinoessigsäure]-[6-oxy-3-carbomethoxy-anilid] oder [6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure]-[6-oxy-3-carboxy-anilid]  $C_{17}H_{15}O_7N_2 =$



B. Aus 2 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 0,57 g Chloressigsäure bei 190° (EINHORN, RUPPERT, A. 325, 334). — Amorph. Schmilzt noch nicht bei 280°.

[6-Oxy-3-carbomethoxy-anilinoessigsäure]-[6-oxy-3-carbomethoxy-anilid]  $C_{18}H_{17}O_7N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2 g 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und 0,57 g Chloressigsäure durch Zusammenschmelzen bei 150—160° (Er., R., A. 325, 333). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 219°. Löslich in Natronlauge. Färbt sich in verd. alkoh. Lösung mit Eisenchlorid tief grün.



3-Benzolsulfamino-4-oxy-benzoesäure-methylester  $C_{16}H_{13}O_5NS = C_6H_5\cdot SO_2\cdot NH\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2\cdot CH_3$ . B. Aus 3-Amino-4-oxy-benzoesäure-methylester und Benzolsulfonchlorid (Bd. XI, S. 34) bei Gegenwart von Pyridin unter Eiskühlung (Er., R., A. 325, 321). — Nadeln (aus Alkohol). F: 197°. Unlöslich in Alkohol, Essigester und anderen gebräuchlichen Mitteln. Unlöslich in Mineralsäuren. Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchlorid eine bald mißfarbig werdende Grünfärbung.

3-Thionylamino-4-methoxy-benzoesäure-äthylester, 3-Thionylamino-anissäure-äthylester <sup>1)</sup>  $C_{10}H_{11}O_4NS = OS:N\cdot C_6H_4(O\cdot CH_3)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ . B. Aus 15 g 3-Aminoanissäure-äthylester, gelöst in 75 g Benzol, und 9 g Thionylchlorid (HERRE, B. 28, 600). — Gelbe Prismen (aus Ligroin). F: 45°. Siedet auch im Vakuum nicht unzersetzt.

3-Isoamylnitrosamino-4-oxy-benzoesäure  $C_{15}H_{19}O_4N_2 = ON\cdot N(C_4H_9)\cdot C_6H_3(OH)\cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Isoamylamino-4-oxy-benzoesäure in angesauerter Lösung mit Natriumnitrit (EINHORN, HÜTZ, A. 311, 77). — Blättchen (aus sehr verd. Alkohol). Zers. sich bei 157—158°.

5-Brom-3-amino-4-methoxy-benzoesäure, 5-Brom-3-amino-anissäure <sup>1)</sup>  $C_8H_5O_3NBr = H_2N\cdot C_6H_3Br(O\cdot CH_3)\cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Brom-3-nitro-anissäure (Bd. X, S. 183) in wäßr. Ammoniak beim Einleiten von Schwefelwasserstoff (BALBIANO, G. 14, 245). — Nadeln (aus 50%igem Alkohol). Schmilzt unter Bräunung bei 185—187°. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Alkohol. —  $Ca(C_8H_4O_3NBr)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $Ba(C_8H_4O_3NBr)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser. —  $C_8H_5O_3NBr + HCl$ . Nadeln. Erweicht unter Zersetzung bei 190°. Wenig löslich in kaltem Wasser oder Alkohol. Verliert beim Kochen mit Wasser die Salzsäure.

5-Nitro-3-amino-4-oxy-benzoesäure  $C_7H_5O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)(OH)\cdot CO_2H$ . Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OEHLER, D. R. P. 151332; C. 1904 I, 1506; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 172983; C. 1906 II, 986.

6-Nitro-3-amino-4-oxy-benzoesäure  $C_7H_5O_5N_2 = H_2N\cdot C_6H_3(NO_2)(OH)\cdot CO_2H$ . B. Man läßt Phosgen auf 3-Amino-4-oxy-benzoesäure einwirken, nitriert das Reaktionsprodukt und verseift die entstandene Verbindung durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd oder Soda (Höchster Farb., D. R. P. 184689; C. 1907 II, 764). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser. Löslich in Alkalien mit gelbbrauner Farbe. Die salzsaure Lösung gibt mit Nitrit eine gelbe, schwer lösliche Diazoverbindung. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 184689, 188819; C. 1907 II, 764, 1571.

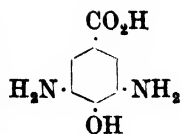
3-Amino-4-phenylsulfon-benzoesäure, 3-Amino-diphenylsulfon-carbonsäure-(4)  $C_{15}H_{11}O_3NS = H_2N\cdot C_6H_4(SO_2\cdot C_6H_5)\cdot CO_2H$ . B. Aus 2-Nitro-diphenylsulfon-carbonsäure-(4) (Bd. X, S. 186) durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (ULLMANN, PASDERMADJIAN, B. 34, 1156). — Krystalle (aus Alkohol). F: 270—275°. Schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Eisessig. Die heiße alkoholische Lösung fluoresciert blau.

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Anissäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 154.

## Diaminoderivat der 4-Oxy-benzoesäure.

**3,5-Diamino-4-oxy-benzoesäure**  $C_7H_5O_2N_2$ , s. nebenstehende Formel.

B. Bei der Reduktion der 3,5-Dinitro-4-oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 183) mit Zinn und Salzsäure oder mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  (REVERDIN, *Bl.* [4] 3, 593; *C.* 1908 II, 159). — Blättchen. F: 205°. Oxydiert sich leicht. — Hydrochlorid. Nadeln. Schmilzt gegen 260° unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Sulfat. Prismatische Nadeln. Löslich in Wasser.

2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_8H_8O_3$ .

1. **Aminoderivate der 2-Oxy-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 187).

**$\alpha$ -Anilino-2-oxy-phenylessigsäure-nitril**, [2-Oxy- $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin  $C_{14}H_{13}ON_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf ein Gemisch von Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) und Anilin (HAARMANN, *B.* 6, 339). Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf eine alkoh. Lösung von Salicylal-anilin (Bd. XII, S. 217) (H.). Man erwärmt das aus Salicylal-anilin und Natriumdisulfidlösung entstehende Produkt in verd. Alkohol mit Kaliumcyanid 10 Minuten auf dem Wasserbade (KNOEVENAGEL, *B.* 37, 4084). — Gelbe Nadeln. F: 113—114° (K.). Leicht zersetzlich (K.). Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser (H.).

**$\alpha$ -Anilino-2-methoxy-phenylessigsäure-nitril**, [2-Methoxy- $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin  $C_{15}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus 2-Methoxy-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 410) und Anilin (Bd. XII, S. 59) bei 100° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2026). — Tafeln (aus verd. Alkohol). F: 61°. Leicht löslich in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser.

**$\alpha$ -[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino-2-oxy-phenylessigsäure-nitril**  $C_{18}H_{13}ON_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Cl) \cdot CN$ . B. Aus N-Salicylal-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und wasserfreier Blausäure (MORGAN, *Soc.* 77, 1218). — Blättchen. F: 148°.

**$\alpha$ -[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino-2-oxy-phenylessigsäure-nitril**  $C_{18}H_{13}ON_2Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Br) \cdot CN$ . B. Aus N-Salicylal-1-brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1311) und wasserfreier Blausäure (MORGAN, *Soc.* 77, 1216). — Blättchen (aus Benzol). F: 152°.

**$\alpha\alpha'$ -Imino-bis-[2-methoxy-phenylessigsäure-nitril]**, C.C'-Bis-[2-methoxy-phenyl]-iminodiessigsäure-dinitril  $C_{18}H_{17}O_2N_4 = [CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(CN)]_2NH$ . B. Durch Erhitzen von 2-Methoxy-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 410) mit alkoh. Ammoniak auf 60° bis 70° (VOSWINCKEL, *B.* 15, 2025). — Tafelchen (aus Chloroform). F: 123°. Unlöslich in Ligroin, leicht löslich in Benzol.

2. **Aminoderivate der 4-Oxy-phenylessigsäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 190).

**$\alpha$ -Amino-4-methoxy-phenylessigsäure**  $C_9H_{11}O_3N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das Nitril entsteht beim Erhitzen von 4-Methoxy-mandelsäure-nitril (Bd. X, S. 411) mit alkoh. Ammoniak auf 60—80°; man verseift das Nitril durch Kochen mit Alkohol und verd. Salzsäure (TIEMANN, KÖHLER, *B.* 14, 1979). — Nadeln (aus wäbr. Alkohol). Sublimiert bei 225°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in heißem, fast unlöslich in Alkohol und Äther. —  $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$ . Hellblauer amorpher Niederschlag. — Hydrochlorid. Nadeln.

**Nitril, 4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-benzylamin**  $C_9H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CN$ . B. s. bei der Säure. — Öl (T., K., *B.* 14, 1979).

**$\alpha$ -Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-amid**  $C_{13}H_{20}O_2N_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Verseifung des  $\alpha$ -Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitrils (s. u.) (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4091). — Nadeln (aus Benzol). F: 161°.

**$\alpha$ -Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril**, Diäthyl-[4-methoxy- $\alpha$ -cyan-benzyl]-amin  $C_{15}H_{20}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CN$ . B. Man behandelt das aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67), Natriumdisulfidlösung und Diäthylamin (Bd. IV, S. 95) entstehende Produkt mit Kaliumcyanid in wäbr. Lösung (KNOEVENAGEL, MERCKLIN, *B.* 37, 4090). — Nadeln (aus Ligroin). F: 44°.  $Kp_{11}$ : 166°. Leicht löslich in Essigester und Aceton, schwer in Alkohol und Äther, unlöslich in Wasser. — Liefert beim Verseifen  $\alpha$ -Diäthylamino-4-methoxy-phenylessigsäure-amid (s. o.).

**$\alpha$ -Anilino-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril**, [4-Methoxy- $\alpha$ -cyan-benzyl]-anilin  $C_{14}H_{14}ON_2 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Man kocht das aus äquimolekularen Mengen Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und Anilin durch Verrühren mit Natriumdisulfidlösung gewonnene Produkt 40 Minuten mit Kaliumcyanid in alkoh. Lösung (KNOEVENAGEL, *B.* 37, 4085). — Nadeln. F: 104—105°.

$\alpha$ -{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-4-oxy-phenylessigsäure-nitril  $C_{16}H_{13}ON_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Cl) \cdot CN$ . B. Aus N-[4-Oxy-benzal]-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und wasserfreier Blausäure (MORGAN, Soc. 77, 1218). — Platten (aus Benzol). F: 151—152°.

$\alpha$ -{[1-Chlor-naphthyl-(2)]-amino}-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril  $C_{16}H_{15}ON_2Cl = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Cl) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf das Kondensationsprodukt aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) (M., Soc. 77, 1218). — Nadeln. F: 132°.

$\alpha$ -{[1-Brom-naphthyl-(2)]-amino}-4-methoxy-phenylessigsäure-nitril  $C_{16}H_{15}ON_2Br = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7Br) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf das Kondensationsprodukt aus Anisaldehyd (Bd. VIII, S. 67) und 1-Brom-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1310) (M., Soc. 77, 1216). — Nadeln (aus Benzol und Petrol-äther). F: 150—151°.

3. *Aminoderivate der  $\alpha$ -Oxy-phenylessigsäure (Mandelsäure)*  $C_8H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 192).

2-Acetamino-mandelsäure  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht beim Behandeln einer essigsauren Lösung von 2-Acetamino-phenylglyoxyssäure (S. 649) mit Natriumamalgam (SUIDA, B. 11, 586). — Nadeln. F: 142°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwer in Äther, unlöslich in Ligroin. — Beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor oder mit Natriumamalgam entstehen Essigsäure und Oxindol (Syst. No. 3183). — Bleisalz. Krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser.

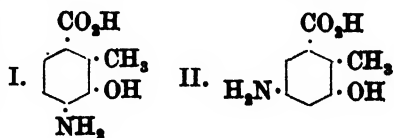
4-Dimethylamino-mandelsäure  $C_{10}H_{13}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Durch mehrstündiges Kochen des 4-Dimethylamino-mandelsäure-amids (s. u.) mit Barytwasser (SACHS, LEWIN, B. 35, 3572). Aus [4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester (S. 674) durch Einw. wäßr. Kalilauge (GUYOT, BADONNEL, C. r. 148, 848). —  $Ba(C_{10}H_{13}O_3N)_2$ . Nadelchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser (S., L.).

Amid  $C_{10}H_{14}O_3N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Eintragen des 4-Dimethylamino-benzaldehyd-cyanhydrins (s. u.) in konz. Schwefelsäure in der Kälte (S., L., B. 35, 3572). — Krystalle (aus Wasser). F: 195°. Unlöslich in Alkohol.

Nitril, 4-Dimethylamino-benzaldehyd-cyanhydrin  $C_{10}H_{13}ON_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CN$ . B. Durch Einw. von wasserfreier Blausäure auf 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) bei 35—40° (S., L., B. 35, 3571). — F: 113—114°. Unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich.

4. *Aminoderivate der 3-Oxy-2-methyl-benzoesäure*  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 214).

4 oder 5-Amino-3-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4 oder 5-Amino-3-oxy-o-toluylsäure<sup>1)</sup>  $C_8H_7O_3N$ , Formel I oder II. B. Durch Reduktion der 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 214) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 53). — Krystalle (aus Wasser). F: 202—204° (Zers.).

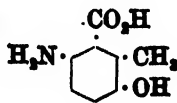


Methylester  $C_8H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Veresterung der 4 oder 5-Amino-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. o.) mit Methylalkohol und Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 54). — Nadeln (aus Chloroform). F: 129° (El., Pr.). — Wirkt anästhesierend (El., HEINZ, C. 1897 II, 672).

Äthylester  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion von 4 oder 5-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 214) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 54). — Nadeln (aus Chloroform). F: 109—110° (El., Pr.). — Wirkt anästhesierend (El., HEINZ, C. 1897 II, 672).

6-Amino-3-oxy-2-methyl-benzoesäure, 6-Amino-3-oxy-o-toluylsäure<sup>1)</sup>  $C_8H_7O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 214) mit Zinn und Salzsäure

(EINHORN, PFYL, A. 311, 55). — Prismen (aus Wasser). F: 221—222°. — Löst sich durch Alkohol und Salzsäure nicht verestern.

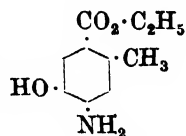


<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

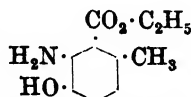
**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion des 6-Nitro-3-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 214) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 56). — Krystalle (aus Benzol). F:  $113^\circ$  (El., Pf.). — Wirkt anästhesierend (El., HEINZ, C. 1897 II, 672).

5. **Aminoderivate der 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 215).

**4-Amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, 4-Amino-5-oxy-o-toluylsäure-äthylester**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des 4-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 217) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 58). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $92-94^\circ$  (El., Pf.). — Wirkt anästhesierend (El., HEINZ, C. 1897 II, 672).



**6-Amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, 6-Amino-5-oxy-o-toluylsäure-äthylester**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des 6-Nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 217) mit Zinn und alkoh. Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 59). — Prismen (aus Ligroin). F:  $52^\circ$  (El., Pf.). — Wirkt anästhesierend (El., HEINZ, C. 1897 II, 672). —  $C_{10}H_{13}O_3N + HCl$ . Krystalle. F:  $116-111^\circ$  (Zers.) (El., Pf.).

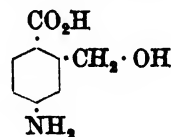


**4-Brom-6-amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Brom-6-amino-5-oxy-o-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_8O_3NBr = H_2N \cdot C_6H_3Br(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Brom-6-nitro-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 217) durch Reduktion mit Zinkstaub in neutraler Lösung oder durch Schwefelalkali (ZINCKE, FISCHER, A. 350, 267). — Nadeln (aus Wasser). F:  $179-180^\circ$ . Schwer löslich in kaltem Wasser. — Läßt sich diazotieren.

**4-Brom-6-acetamino-5-acetoxy-2-methyl-benzoesäure, 4-Brom-6-acetamino-5-acetoxy-o-toluylsäure**  $C_{13}H_{15}O_5NBr = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3Br(CH_3)(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Brom-6-amino-5-oxy-2-methyl-benzoesäure (s. o.) und Essigsäureanhydrid (Z., F., A. 350, 267). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $189-190^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Äther, ziemlich schwer in Benzol und Wasser.

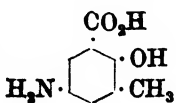
6. **Aminoderivat der 2-Oxymethyl-benzoesäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 218).

**4-Amino-2-oxymethyl-benzoesäure, 4-Amino-2<sup>1</sup>-oxy-o-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Auflösen des 5-Aminophthalids  $H_2N \cdot \text{C}_6H_3(CH_2CO) \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2643) in heißer Kalilauge (HOENIG, B. 18, 3452). —  $Cu(C_8H_8O_3N)_2$  (bei  $120^\circ$ ). Schwarzgrüner Niederschlag.



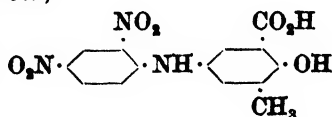
7. **Aminoderivate der 2-Oxy-3-methyl-benzoesäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 220).

**5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure, 5-Amino-2-oxy-m-toluylsäure**<sup>2)</sup>, **Amino-o-kresotinsäure**  $C_8H_8O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Oxy-5-methyl-azobenzol-carbonsäure-(3) (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür (NIETZKI, RUPPERT, B. 23, 3476) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, MACCIONI, G. 37 I, 76). — Blättchen. Schmilzt unter Zersetzung oberhalb  $300^\circ$  (N., R.), gegen  $267^\circ$  (P., M.). Sehr schwer löslich in Wasser und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (N., R.). — Bei der Destillation mit Ätzkalk oder Natriumcarbonat entsteht 5-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 576) (N., R.).



**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 5-Nitro-2-oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 225) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 49). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F:  $106^\circ$  (FORTNER, M. 22, 941). Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid braunrote Färbung bezw. roten Niederschlag (El., Pf.). — Wirkt anästhesierend (El., HEINZ, C. 1897 II, 672).

**2,4'-Dinitro-4-oxy-5-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(3)**  $C_{14}H_{11}O_5N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und dem Natriumsalz der 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoesäure (s. o.) in Gegenwart alkalisch wirkender Natrium-



<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „o-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 462.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

salze; man zerlegt das Natriumsalz mit Säuren (KALLE & Co., D. R. P. 133940; C. 1902 II, 774). — Krystallinisch. Schwer löslich in heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 120–160° entsteht ein schwarzer substantiver Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbbraunes krystallinisches Pulver. Leicht löslich in warmem Wasser mit rotbrauner Farbe, schwer in Alkohol.

**5-[2-Nitro-benzal-amino]-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-[2-Nitro-benzal-amino]-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure und 2-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (PuxEDDU, G. 39 I, 124). — Gelbe Krystalle (aus Alkohol). Verändert sich von 223° an und schmilzt bei 233° unter Zersetzung. Unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in organischen Solvenzien außer in Alkohol und Eisessig. — Hydrochlorid. Farblose Nadeln.

**5-[3-Nitro-benzal-amino]-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-[3-Nitro-benzal-amino]-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure und 3-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (P., G. 38 I, 16). — Gelbliche Krystalle (aus Alkohol). Bräunt sich bei 245° und schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Schwer löslich in organischen Solvenzien.

**5-[4-Nitro-benzal-amino]-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-[4-Nitro-benzal-amino]-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure und 4-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (P., G. 39 I, 122). — Rötlichgelbe Prismen (aus Eisessig). F: 260° (Zers.). Sehr wenig löslich in organischen Mitteln außer in Alkohol und Eisessig. Fast farblos löslich in warmer verdünnter Salzsäure, mit roter Farbe in warmer verdünnter Salpetersäure. — Natriumsalz. Orangefarbige Nadeln (aus Wasser). Löslich in warmem Wasser und in siedendem Alkohol, sonst unlöslich. — Hydrochlorid. Gelbliche Nadeln. Schwer löslich in Wasser, etwas löslicher in Alkohol.

**5-Cinnamalamino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-Cinnamalamino-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure und Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) durch Schütteln in Alkohol (P., G. 38 I, 17). — Weinrote Krystalle (aus Eisessig). Zersetzt sich langsam oberhalb 175°. Ziemlich schwer löslich in organischen Solvenzien, mit Ausnahme von Alkohol und Eisessig.

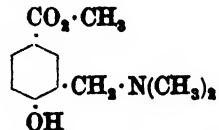
**5-Salicylalamino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-Salicylalamino-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{15}H_{13}O_5N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) durch Schütteln in Alkohol (P., G. 38 I, 16). — Kryställchen (aus Alkohol). Verändert sich bei 223° und schmilzt bei 230° unter Zersetzung. Löslich in heißer Salzsäure unter Zersetzung.

**5-Vanillalamino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-Vanillalamino-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{15}H_{13}O_5N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure und Vanillin (Bd. VIII, S. 247) durch Schütteln in Alkohol (P., G. 39 I, 125). — Orangefarbenes Pulver. F: 274° (Zers.). Fast unlöslich in organischen Solvenzien.

**5-Acetamino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure, 5-Acetamino-2-oxy-m-toluyssäure**  $C_{10}H_{11}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Man behandelt 5-Amino-2-oxy-3-methyl-benzoessäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat und erwärmt das dabei erhaltene O.N-Diacetylderivat mit verd. Alkalilauge (NIETZKI, RUPPERT, B. 23, 3477). — Nadeln. F: 275°. — Gibt in warmem Eisessig mit rauchender Salpetersäure 3-Nitro-5-acetamino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 578).

**8. Aminoderivate der 4-Oxy-3-methyl-benzoessäure**  $C_8H_5O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 225).

**4-Oxy-3-[dimethyl-amino-methyl]-benzoessäure-methylester, 3<sup>1</sup>-Dimethylamino-4-oxy-m-toluyssäure-methylester<sup>1)</sup>**  $C_{11}H_{15}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Oxy-3-chlormethyl-benzoessäure-methylester (Bd. X, S. 226) und Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) (BAYER & Co., D. R. P. 121051; C. 1901 I, 1394). — F: 85°.



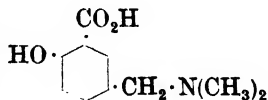
**4-Oxy-3-[dimethyl-amino-methyl]-benzoessäure-äthylester, 3<sup>1</sup>-Dimethylamino-4-oxy-m-toluyssäure-äthylester**  $C_{13}H_{17}O_4N = (CH_3)_2N \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Oxy-3-chlormethyl-benzoessäure-äthylester und Dimethylamin (B. & Co., D. R. P. 121051; C. 1901 I, 1394). — F: 62°.

**9. Aminoderivate der 6-Oxy-3-methyl-benzoessäure**  $C_8H_5O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 227).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluyssäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

**eso-Amino-6-oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester, eso-Amino-6-oxy-m-toluylsäure-äthylester**<sup>1)</sup>, Amino-p-kresotinsäure-äthylester  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus x-Nitro-6-oxy-3-methyl-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 232) durch Reduktion mit Zinn und konz. Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 51). — Nadelchen (aus verd. Alkohol). F: 101°.

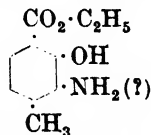
**6-Oxy-3-[dimethylamino-methyl]-benzoesäure, 3<sup>1</sup>-Dimethylamino-6-oxy-m-toluylsäure**<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure (Bd. X, S. 231) und Dimethylamin (Bd. IV, S. 39) (BAYER & Co., D. R. P. 121051; C. 1901 I, 1394). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 210°.



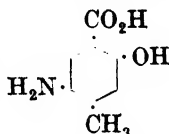
**6-Oxy-3-[p-phenetidino-methyl]-benzoesäure, 3<sup>1</sup>-p-Phenetidino-6-oxy-m-toluylsäure**  $C_{16}H_{17}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 6-Oxy-3-chlormethyl-benzoesäure und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) (B. & Co., D. R. P. 121051; C. 1901 I, 1394). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 161°. Löslich in verd. Sodalösung.

10. **Aminoderivate der 2-Oxy-4-methyl-benzoesäure**  $C_8H_9O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 233).

**3(?) -Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylester, 3(?) -Amino-2-oxy-p-toluylsäure-äthylester**<sup>2)</sup>, Äthylester einer Amino-m-kresotinsäure  $C_{10}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der äther. Lösung des 3(?) -Nitro-2-oxy-4-methyl-benzoesäure-äthylesters (Bd. X, S. 237) mit Zinn und Salzsäure (EINHORN, PFYL, A. 311, 50). — Nadeln (aus Alkohol). F: 85°. Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung gelbbraun bezw. gibt braunen Niederschlag.



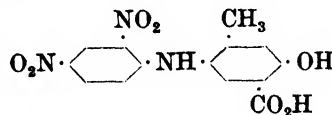
**5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-Amino-2-oxy-p-toluylsäure**<sup>2)</sup>, Amino-m-kresotinsäure  $C_8H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 4-Oxy-2-methyl-azobenzol-carbonsäure-(5) (Syst. No. 2143) mit Zinnchlorür (NIETZKI, RUPPERT, B. 23, 3478) oder mit Phenylhydrazin (PUXEDDU, MACCIONI, G. 37 I, 80). Bei der Elektrolyse einer Lösung von 1 Tl. 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure (Bd. IX, S. 502) in 7 Tln. konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 26, 1851). — Blättchen. F: 265° (N., R.), 266° (P., M.). — Bei der Destillation mit Natriumcarbonat entsteht 6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 593) (N., R.). —  $C_8H_9O_3N + HCl$ . Nadeln. F: 263° (Zers.); löslich in Wasser (unter Hydrolyse) und Alkohol; unlöslich in Äther; zeigt in Sodalösung grünblaue Fluorescenz (PUXEDDU, G. 39 II, 32).



**Methylester**  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-methylester (Bd. IX, S. 502) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1934). — Nadeln (aus Benzol). F: 92° (G.). — Wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672).

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-4-methyl-benzoesäure-äthylester in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1934). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 71–72°.

**2,4'-Dinitro-4-oxy-2-methyl-diphenylamin-carbonsäure-(5)**  $C_{14}H_{11}O_7N_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Das



Natriumsalz entsteht aus 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und dem Natriumsalz der 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure (s. o.) in Gegenwart alkalisch wirkender Salze; man zerlegt das Natriumsalz durch Säuren (KALLE & Co., D. R. P. 133940; C. 1902 II, 774). — Rotgelbes krystallinisches Pulver. — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelnatrium auf 120–160° entsteht ein schwarzer Farbstoff. — Natriumsalz. Ziegelrotes krystallinisches Pulver.

**5-[2-Nitro-benzalamin]-2-oxy-4-methyl-benzoesäure, 5-[2-Nitro-benzalamin]-2-oxy-p-toluylsäure**  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoesäure und 2-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (PUXEDDU, G. 39 I, 127). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 227° (Zers.); färbt sich am Licht rosa (P., G. 39 I, 127). — Natriumsalz. Rote Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (P., G. 39 I, 127). — Hydrochlorid. Farblose Nadeln. Zersetzt sich bei hoher Temperatur; löslich in Alkohol (P., G. 39 II, 32).

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „m-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 475.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.



**5-[4-Nitro-benzalaminio]-2-oxy-4-methyl-benzoessäure, 5-[4-Nitro-benzalaminio]-2-oxy-p-toluylsäure**  $C_{15}H_{13}O_5N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoessäure und 4-Nitro-benzaldehyd durch Schütteln in Alkohol (P., G. 39 I, 126). — Gelbe Nadeln (aus Eisessig). F: 232° (Zers.). Unlöslich in organischen Mitteln außer Eisessig und Alkohol; löslich in warmen verdünnten Säuren. — Natriumsalz. Rote hygroskopische Nadeln. Löslich in siedendem Wasser.

**5-Cinnamalamino-2-oxy-4-methyl-benzoessäure, 5-Cinnamalamino-2-oxy-p-toluylsäure**  $C_{17}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoessäure mit Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) durch Schütteln in Alkohol (P., G. 38 I, 18). — Schuppen. Zersetzt sich bei 174°.

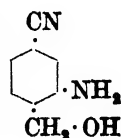
**5-Salicylalamino-2-oxy-4-methyl-benzoessäure, 5-Salicylalamino-2-oxy-p-toluylsäure**  $C_{15}H_{13}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_3(CH_3)(OH) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Amino-2-oxy-4-methyl-benzoessäure und Salicylaldehyd (Bd. VIII, S. 31) durch Schütteln in Alkohol (P., G. 38 I, 18). — Braungrüne dichroitische Krystalle (aus Alkohol). F: 223° (Zers.).

**11. Aminoderivat der 3-Oxy-4-methyl-benzoessäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 237).

**x-Amino-3-oxy-4-methyl-benzoessäure-methylester, x-Amino-3-oxy-p-toluylsäure-methylester**<sup>1)</sup>  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_2(CH_3)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . — Hydrochlorid. Blättchen, die bei 270° noch nicht schmelzen; wirkt anästhesierend (EINHORN, HEINZ, C. 1897 II, 672).

**12. Aminoderivat der 4-Oxymethyl-benzoessäure**  $C_8H_8O_3 = HO \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 239).

**3-Amino-4-oxymethyl-benzonitril, 3-Amino-4<sup>1</sup>-oxy-p-toluylsäure-nitril**<sup>1)</sup>, **2-Amino-4-cyan-benzylalkohol**  $C_8H_8ON_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion des Acetats des 2-Nitro-4-cyan-benzylalkohols (Bd. X, S. 240) mit Zinn und Salzsäure (BANSE, B. 27, 2167). — Schwefelgelbe Nadeln. F: 102—103°. Leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform. Schmeckt intensiv süß.



### 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_9H_{10}O_3$ .

**1. Aminoderivate der  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-propionsäure**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 241).

**$\beta$ -Amino- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -Amino-hydro-o-cumarsäure**  $C_9H_{10}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei mehrstündigem Kochen von o-Cumarsäure (Bd. X, S. 288) oder Acetyl-o-cumarsäure (Bd. X, S. 290) mit alkoh. Hydroxylaminlösung (POSNER, B. 42, 2530). Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäure (Syst. No. 1939) beim Eindampfen der wäßrigen, etwas Alkohol oder Ammoniak enthaltenden Lösung (FRANCESCONI, CUSMANO, G. 39 I, 195, 199; 40 I [1910], 204; R. A. L. [5] 18 II, 187; POSNER, HESS, B. 46 [1913], 3816). Aus  $\beta$ -Hydroxylamino-hydro-o-cumarhydroxamsäureoximhydrat  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot OH) \cdot CH_2 \cdot C(OH)(NH \cdot OH)_2$  (Syst. No. 1939) beim Kochen mit Alkohol (P., B. 42, 2529). Durch Erwärmen von Cumarin (Syst. No. 2464) mit 3 Mol.-Gew. Hydroxylamin in Alkohol oder Methylalkohol (F., C.; P.; H.). — Nadeln (aus heißem Wasser durch Alkohol). F: ca. 208° (F., C., G. 39 I, 199), bei raschem Erhitzen: 212—215° (F., C., G. 40 I [1910], 209; R. A. L. [5] 18 II, 187; F: 214° (P.)). Ziemlich löslich in heißem Wasser, schwer in heißem Alkohol (F., C., G. 39 I, 199; P.) und Essigester, löslich in Äther, Chloroform, siedender Essigsäure (F., C., G. 39 I, 199); sehr leicht löslich in verd. Säuren, Alkalien und Alkalicarbonaten (P.). — Läßt sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und nachfolgendes Abdampfen mit Alkohol in 4-Diacetyl-amino-hydrocumarin  $C_9H_8 \begin{matrix} \text{CH} \begin{matrix} \text{N}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2 \end{matrix} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CO} \end{matrix}$  (Syst. No. 2643) überführen; mit Benzoylchlorid und Natron-

lauge entsteht das N-Benzoylderivat  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (s. u.) (P.).

**N-Benzoylderivat**  $C_{16}H_{14}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus  $\beta$ -Amino-hydro-o-cumarsäure durch Benzoylchlorid und Natronlauge (POSNER, B. 42, 2531). — Krystalle (aus 50%igem Alkohol). F: 168—169°. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Sodalösung.

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Amino-hydro-o-cumarsäure,  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-alanin**  $C_9H_{10}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Das N-Benzoylderivat entsteht durch Reduktion von  $\alpha$ -Benzimino-2-oxy-hydrozimtsäure ( $\alpha$ -Benzamino-

<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „p-Toluylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 483.

2-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 955) in alkal. Lösung mit Natriumamalgam; man zerlegt es durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (BLUM, *A. Pth.* 59, 292, 293). — Krystalle (aus Wasser). F: 249—250°. Löslich in 500 Tln. Wasser bei 17°, unlöslich in Äther; löslich in Essigsäure beim Erwärmen. — Wird im menschlichen Organismus nicht vollständig verbrannt, sondern scheidet sich zum Teil in Form von 2-Oxy-phenylelessigsäure im Harn wieder aus.

**N-Benzoylderivat**  $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 176° (BLUM, *A. Pth.* 59, 293).

2. **Aminoderivate der  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-propionsäure**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 244).

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3-oxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Amino-hydro-m-cumarsäure,  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-alanin**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Das N-Benzoylderivat entsteht durch Reduktion von  $\alpha$ -Benzimino-3-oxy-hydrozimtsäure ( $\alpha$ -Benzamino-3-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 955) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; man zerlegt es durch Kochen mit 20%iger Salzsäure (BLUM, *A. Pth.* 59, 288, 289). — Blättchen (aus Wasser). F: 280—281°. Löslich in 120 Tln. Wasser von 17°, in 22 Tln. siedendem Wasser; sehr wenig löslich in Alkohol; löslich in kalter verdünnter Essigsäure. — Wird, dem Menschen eingegeben, im Harn teilweise als 3-Oxy-phenylelessigsäure ausgeschieden.

**N-Benzoylderivat**  $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Krystalle (aus Wasser). F: 180° (BLUM, *A. Pth.* 59, 288).

3. **Aminoderivate der  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-propionsäure**  $C_9H_{10}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 244).

#### *$\alpha$ -Amino-hydro-p-cumarsäure, Tyrosin.*

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Amino-hydro-p-cumarsäure,  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-alanin, Tyrosin**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot \begin{array}{c} \text{3} \quad \text{2} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{4} \quad \text{1} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{5} \quad \text{6} \end{array} \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

Diese Stellungenbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten vom Namen „Tyrosin“ abgeleiteten Namen.

*Geschichtliches.* Tyrosin ist zuerst von LIEBIG (*A.* 57, 127) bei der Zersetzung des Käses durch schmelzendes Kali beobachtet und danach (*τυρός* = Käse) benannt worden (LIEBIG, *A.* 62, 269). Seine Zusammensetzung wurde von DE LA RUE (*A.* 64, 36) und HINTERBERGER (*A.* 71, 74) ermittelt; die Konstitution stellten ERLÉNMEYER, LIPP (*A.* 219, 161) fest.

a) **Rechtsdrehende  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, d-Tyrosin**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Man löst 1 g N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) und 1 g Cinchonin (Syst. No. 3513) in 150 ccm heißem Wasser und läßt den beim Erkalten sich ausscheidenden Sirup mehrere Wochen stehen, wobei das Cinchoninsalz des N-Benzoyl-d-tyrosins krystallisiert; unter Verwendung des krystallisierten Cinchoninsalzes lassen sich bequem weitere Mengen gewinnen; zu diesem Zwecke löst man 20 g N-Benzoyl-dl-tyrosin und 20,6 g Cinchonin in 3 l siedendem Wasser, impft die noch warme Lösung mit einigen Kryställchen des Cinchoninsalzes des N-Benzoyl-d-tyrosins und läßt 24 Stunden stehen; man zerlegt das ausgeschiedene und mehrmals aus heißem Wasser umkrystallisierte Cinchoninsalz mit Kalilauge und führt das so erhaltene N-Benzoyl-d-tyrosin durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im Druckrohr auf 100° in d-Tyrosin über (E. FISCHER, *B.* 32, 3644, 3645). — Krystalle. Schmilzt unter Zersetzung wie l-Tyrosin (S. 608).  $[\alpha]_D^{25} + 8,64^\circ$  (in 21%iger Salzsäure; p = 4,607) (E. F.). — Die wäßr. Lösung zeigt bei der Einw. von Tyrosinase Rotfärbung, jedoch erst viel später als l-Tyrosin (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* 54, 337).

**N-Benzoyl-d-tyrosin**  $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. s. im vorhergehenden Artikel (E. F., *B.* 32, 3644). — F: 165,5° (korr.).  $[\alpha]_D^{25} - 19,59^\circ$  (in alkal. Lösung; p = 7,72). — Cinchoninsalz s. Syst. No. 3513.

b) **Links-drehende  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, l-Tyrosin**  $C_9H_{11}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ .

#### *Vorkommen, Bildung und Darstellung von l-Tyrosin.*

*Vorkommen in Pflanzen* (vgl. auch Bildung durch enzymatische Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte, S. 607). Findet sich in den Knollen von *Dahlia variabilis* (LEITGER, *C.* 1888, 1397; SCHULZE, *L. V. St.* 48, 45; SCH., WINTERSTEIN, *H.* 35, 313; 45, 80). In etiolierten Kürbiskeimlingen (SCH., BARBIERI, *B.* 11, 711, 1234; *J. pr.* [2] 320, 401; SCH., *J. pr.* [2] 32, 441; SCH., WI., *H.* 35, 308). In den Beeren von *Sambucus nigra* L. (SACK, TOLLENS, *B.* 37, 4113). In Kartoffelknollen (SCH., BARBIERI, *J.* 1879, 914; *B.* 12, 1924; SCH., *L. V. St.* 27, 362, 364; SCOVELL, MENKE, *Am.* 9, 107; SCH., WI., *H.* 35, 309). In den Knollen von *Stachys Sieboldii* (v. PLANTA, *L. V. St.* 35, 475; *B.* 23, 1699; v. P., SCH.,

*L. V. St.* 40, 278). In der Selleriewurzel (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* 25, 1031). Im Endosperm etiolierter Keimpflanzen von *Ricinus communis*; in einem späteren Entwicklungsstadium enthalten die Keimpflanzen kein Tyrosin (SCH., *Ch. Z.* 21, 626; *H.* 24, 62). In den Fruchthülsen und unreifen Samen von *Phaseolus vulgaris* (PFENNINGER, *C.* 1909 II, 636). In etiolierten (6—7-tägigen) Keimpflanzen von *Pisum sativum* (SCH., *H.* 30, 268, 273). In den Fruchthülsen von *Vicia faba* (BOURQUELOT, HÉRISSEY, *C.* 1898 II, 1180). In 6—7-tägigen Keimpflanzen von *Vicia sativa* (SCH., *H.* 30, 249, 256; vgl. v. GORUP-BESANEZ, *B.* 10, 782). In Erdnußkeimen (*Arachis hypogaea*) (SCH., CASTORO, *H.* 41, 471). In den Cotyledonen 6—8-tägiger Keimpflanzen von *Lupinus luteus*; aus 2—3-wöchigen Keimpflanzen wurde kein Tyrosin erhalten (SCH., *Ch. Z.* 21, 626; *H.* 24, 107). In den Cotyledonen 6—7-tägiger Keimpflanzen von *Lupinus albus* (SCH., *H.* 30, 277; WASSILIEW, *L. V. St.* 55, 50; vgl. auch SCH., *CA.*, *H.* 38, 252; 48, 387; SCH., *C.* 1903 I, 885; BERTEL, *C.* 1903 I, 178). In etiolierten (6-tägigen) Keimpflanzen von *Lupinus angustifolius* (SCH., *H.* 24, 109). In *Trifolium pratense* (ORLOW, *C.* 1897 I, 1234). In den Wurzeln von *Brassica napobrassica* Mill. (SCH., *L. V. St.* 48, 43). Im Runkelrübensaft nur in sehr geringen Mengen (SCH., *H.* 50, 521; vgl. auch GRAFE, *Österr.-ungar. Ztschr. f. Zucker-Ind. u. Landw.* 37, 60); LIPPMANN (*B.* 17, 2837) isolierte l-Tyrosin aus den Abfall-Laugen, die bei der Entzuckerung der Melasse nach dem Elutionsverfahren erhalten werden. In Spargelsprossen (WINTERSTEIN, HUBER, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* 7, 729). In Bambusschößlingen (SHIBATA; vgl. CZAPEK, *Biochemie der Pflanzen*, 2. Aufl. Bd. II [Jena 1920], S. 287). In dem Adlerfarn (*Pteris aquilina*) (SCH., *H.* 20, 329; *L. V. St.* 48, 51). In *Lycoperdon Bovista* (BAMBERGER, LANDSIEDL, *M.* 26, 1112).

*Vorkommen in tierischen Organismen* (vgl. auch Bildung durch enzymatische Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte, S. 607). In der Cochenille (DE LA RUE, *A.* 64, 35; v. MILLER, ROHDE, *B.* 26, 2660). In Fleisch und Schalen von Hummern (SUZUKI, JOSHIMURA, IRIE, *H.* 62, 27, 29). Im Krabbenextrakt (ACKERMANN, KUTSCHER, *Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußmittel* 13, 181, 610). Im Dünndarminhalt des Hundes bei normaler Verdauung (KÖLLIKER, MÜLLER; vgl. KUTSCHER, SEEMANN, *H.* 34, 529; KÜHNE, *J.* 1867, 795; KU., SEE., *H.* 34, 533). In der Leber bei gestörter Funktion (nicht in gesunder Leber) (FRIEDRICH, STAEDELER, *J.* 1854, 675; 1856, 702), bei Leberatrophie auch im Blut (NEUBERG, RICHTER, *C.* 1904 I, 1282) und im Harn (FR., ST., *J.* 1856, 703; SCHULTZEN, RIESS, *J.* 1869, 810). Im Harn bei Cystinurie (MOREIGNE, *C.* 1899 I, 538; ABDERHALDEN, SCHITTENHELM, *H.* 45, 468), bei Diabetes (ABD., *H.* 44, 40, 51). Im Pferdeharn bei Peritonealsarkom (CHRISTIANI, *Biochem. Zentralbl.* 2, 440). In den melanotischen Geschwülsten des Pferdes (GESSARD, *C. r.* 136, 1088). Bei akuter Phosphorvergiftung in der Leber (WYSS; vgl. BLENDERMANN, *H.* 6, 236) und im Harn (BL., *H.* 6, 241) des Menschen, in der Leber von Hunden (SOTNISCHEWSKY, *H.* 3, 393; BL., *H.* 6, 246; JACOBY, *H.* 30, 175; vgl. dagegen SCHOTTEN, *H.* 7, 34) und im Hunde-harn (ABD., BARKER, *H.* 42, 525; vgl. dagegen BL., *H.* 6, 247; SCHO., *H.* 7, 34). Über Vorkommen des l-Tyrosins vgl. ferner BLENDERMANN, *H.* 6, 235; ABD., *Biochemisches Handlexikon*, Bd. IV, [Berlin 1911], S. 682.

*Bildung durch chemische Zersetzung pflanzlicher Produkte.* l-Tyrosin entsteht bei der Hydrolyse vieler pflanzlicher Eiweißstoffe durch Säuren. Es wurde erhalten bei der Hydrolyse von Leukosin aus Weizenkorn (Syst. No. 4811) (OSBORNE, CLAPP, *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), Legumelin aus Erbsen (Syst. No. 4811) (O., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), Legumin (Syst. No. 4812) aus Erbsen (O., CL., *C.* 1907 II, 615; *Fr.* 48, 698), Legumin aus Wickensamen (O., H., *C.* 1908 II, 1368), Vignin aus der Kuherbse (*Vigna sinensis*) (Syst. No. 4812) (O., H., *C.* 1908 II, 1188), Glycinin aus Sojabohnen (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* 1908 I, 50; *Fr.* 48, 628), Phaseolin aus Gartenbohnen (*Phaseolus vulgaris*) (Syst. No. 4812) (ABDERHALDEN, BABKIN, *H.* 47, 355; O., CL., *C.* 1908 I, 1188; *Fr.* 48, 108), Conglutin aus Lupinensamen (Syst. No. 4812) (RITTHAUSEN, *J. pr.* [1] 103, 234; SCHULZE, *H.* 9, 66, 98; ABD., HERRICK, *H.* 45, 480), Vicilin aus Erbsen (Syst. No. 4812) (O., HEYL, *C.* 1908 II, 1937), Amandin aus *Prunus Amygdalus* var. *dulcis* (Syst. No. 4812) (O., CL., *C.* 1908 I, 1188), Excelsin aus Paranüssen (O., CL., *C.* 1907 II, 1799; *Fr.* 48, 622), krystallisiertem Globulin (Edestin) (Syst. No. 4812) aus Kürbissamen (ABD., BERGHAUSEN, *H.* 49, 16; O., CL., *C.* 1908 I, 50; *Fr.* 49 [1910], 152; vgl. SCH., BARBIERI, *B.* 16, 1711; *H.* 9, 70), aus Hanfsamen (ABD., *H.* 37, 504), von Edestin aus Baumwollsamensamen (ABD., ROSTOSKI, *H.* 44, 273), aus Sonnenblumensamen (ABD., REINOLD, *H.* 44, 290), Glutenin aus Weizenmehl (Syst. No. 4812a) (KUTSCHER, *H.* 38, 114; ABD., MALENGREAU, *H.* 48, 514; O., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), Weizenprolamin (Gliadin) (Syst. No. 4813) (ABD., SAMUELY, *H.* 44, 282; O., CL., *C.* 1907 I, 485; *Fr.* 47, 81), Roggenprolamin („Gliadin aus Roggenmehl“) (Syst. No. 4813) (O., CL., *C.* 1908 I, 1189), Hordein aus Gerstenmehl (Syst. No. 4813) (O., CL., *C.* 1907 II, 1799; *Fr.* 47, 596; KLEINSCHMITT, *H.* 54, 118), Zein aus Maismehl (Syst. No. 4813) (KU., *H.* 38, 114; O., CL., *C.* 1908 I, 1188).

*Bildung durch chemische Zersetzung tierischer Produkte.* l-Tyrosin entsteht bei der Säurehydrolyse vieler tierischer Eiweißstoffe, so bei der Hydrolyse von Eialbumin (Syst. No.

4825) (ABDERHALDEN, PREGL, *H.* 46, 30; LEVENE, BEATTY, *C.* 1907 II, 614; SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* 30, 139; OSBORNE, JONES, LEAVENWORTH, *C.* 1909 II, 39; vgl. BOPP, *A.* 69, 26; ERLÉNMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 597), Serumalbumin aus Pferdeblut (Syst. No. 4826) (ABD., *H.* 37, 498), Serumalbumin aus Gänseblut (Syst. No. 4826) (ABD., SLAVU, *H.* 59, 248), Lactalbumin aus Kuhmilch (Syst. No. 4827) (ABD., PRIBRAM, *H.* 51, 414), BENCE-JONESschem Eiweißkörper (Syst. No. 4828) (ABD., ROSTOSKI, *H.* 46, 135), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (ABD., VOITINOVICI, *H.* 52, 371, 374; vgl. BOPP, *A.* 69, 26; ERLÉNMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596), Syntonin aus Rindfleisch (Syst. No. 4828) (ABD., SASAKI, *H.* 51, 408), Serumglobulin aus Pferdeblut (Syst. No. 4828) (LAMPÉL, SKRAUP, *M.* 30, 373), Serumglobulin aus Gänseblut (Syst. No. 4828) (ABD., SL., *H.* 59, 248), Thyreoglobulin aus der Schilddrüse von Ochsen (Syst. No. 4828) (NÜRENBERG, *Bio. Z.* 16, 97, 110), Protoalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (PICK, *H.* 28, 263; LEVENE, *C.* 1906 I, 766), Heteroalbumose aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LE., *C.* 1906 I, 766; vgl. PICK, *H.* 28, 261), Protalbinsäure und Lysalbinsäure aus Ovalbumin (Syst. No. 4830) (SKRAUP, HUMMELBERGER, *M.* 30, 139, 141), Protalbinsäure und Lysalbinsäure aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4830) (LAMPÉL, SK., *M.* 30, 365), Plastein aus Witte-Pepton (Syst. No. 4830) (LEVENE, VAN SLYKE, *Bio. Z.* 13, 473), Pepton aus Ovalbumin (Syst. No. 4831) (SKR., HU., *M.* 30, 142), Pepton aus dem Serumglobulin des Pferdebluts (Syst. No. 4831) (LA., SKR., *M.* 30, 374), Pepsinfibrinpepton (Syst. No. 4831) (MÜHLE, *C.* 1901 I, 1205), Thymushiston (Syst. No. 4832) (KÜTSCHER, *H.* 38, 114; ABD., RONA, *H.* 41, 282), Cyclopterin (Syst. No. 4833) (KOSSEL, KU., *H.* 31, 187),  $\beta$ -Cyprinin (Syst. No. 4833) (KO., DAKIN, *H.* 40, 570), Conchiolin aus den Schalen der Miesmuschel (Syst. No. 4837) (WETZEL, *C.* 1899 II, 59; *H.* 29, 397), Elastin (Syst. No. 4837) (HORBACZEWSKI, *M.* 6, 644; SCHWARZ, *H.* 18, 498; vgl. ERLÉNMEYER, SCHÖFFER, *J.* 1859, 596), Gorgonin (Cornein) (Syst. No. 4837) (DRECHSEL, *Z. B.* 33, 95; HENZE, *H.* 38, 68), Ichthylepidin aus den Schuppen von *Cyprinus Carpio* (Syst. No. 4837) (ABD., VOITINOVICI, *H.* 52, 369), Keratinen verschiedenen Ursprungs (aus Horn, Federn, Haaren usw.) (Syst. No. 4837) (HINTERBERGER, *A.* 71, 74; PIRIA, *A.* 82, 251; LEYER, KÖLLER, *A.* 83, 335, 336; ERL., SCHÖ., *J.* 1859, 597; BEYER, *Z.* 1867, 436; HORBACZEWSKI, *J.* 1879, 878; ABD., WELLS, *H.* 46, 39; ABD., LE COUNT, *H.* 46, 46; ABD., VOIT., *H.* 52, 350, 351; vgl. auch GALIMARD, *C.* 1905 II, 58), Neurokeratin (Syst. No. 4837) (ARGIRIS, *H.* 54, 94), Koilin (Syst. No. 4837) (HOFMANN, PREGL, *H.* 52, 467), der Substanz aus den Eihäuten von *Scyllium stellare* (Syst. No. 4837) (PREGL, *H.* 56, 9), von Fibroin aus verschiedenen Seidenarten (Syst. No. 4837) (E. FISCHER, SKITA, *H.* 33, 181, 192; ABD., RILLIET, *A.* 58, 340; ABD., BEHREND, *H.* 59, 237; ABD., BRAHM, *H.* 61, 258; ABD., SINGTON, *H.* 61, 260; ABD., BROSSA, *H.* 62, 130; ABD., SPACK, *H.* 62, 132; SUZUKI, YOSHIMURA, INOUE, *C.* 1909, II, 632; vgl. WALTENBERGER, *J.* 1853, 616; STÄDELER, *A.* 111, 15; CRAMER, *J. pr.* [1] 96, 87; WEYL, *B.* 21, 1530), der Spinnenseide (von *Nephila madagascariensis*) (E. FI., *H.* 53, 137), von Seidenleim (Sericin) (Syst. No. 4837) (CRAMER, *J. pr.* [1] 96, 92; E., FI., SKITA, *H.* 35, 224; ABD., WORMS, *H.* 62, 143), Byssus aus *Pinna nobilis* (Syst. No. 4837) (ABD., *H.* 55, 237), krystallisiertem Oxyhämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (ABD., *H.* 37, 493), Hämocyanin (Syst. No. 4841) (HENZE, *H.* 43, 297), Nucleoproteid (Syst. No. 4842) aus der Leber (WOHLGEMUTH, *H.* 44, 538), Nucleoproteid aus der Milz (LE., MANDEL, *Bio. Z.* 5, 35), Nucleoproteid aus der Milchdrüse (MAN., *Bio. Z.* 23, 247), Casein (Syst. No. 4845) aus Kuhmilch (ABD., *H.* 44, 23; vgl. BOPP, *A.* 69, 26; HLASIWEZ, HABERMANN, *A.* 169, 160; COHN, *H.* 22, 165), Casein aus Ziegenmilch, Casein aus Frauenmilch (ABD., SCHITTENHELM, *H.* 47, 460, 464), Vitellin (aus Eigelb) (Syst. No. 4846) (ABD., HUNTER, *H.* 43, 505; HUGOUNENQ, *C. r.* 142, 174; *A. ch.* [8] 8, 122; LEVENE, ALSBERG, *C.* 1906 II, 1343; OSBORNE, JONES, *C.* 1909 I, 1771), der amyloiden Substanz aus pathologischer Leber (Syst. No. 4847) (MODRZEJEWSKI, *J. Th.* 1873, 31; NEUBERG, *C.* 1904 II, 1576), von Paramucin (Syst. No. 4847) (PREGL, *H.* 58, 232), Pseudomucin (Syst. No. 4847) (OTORI, *H.* 42, 460; 43, 80), Clupeovonin aus Heringsrogen (Syst. No. 4848) (HUG., *C. r.* 138, 1063; 143, 693), Ranovin (Syst. No. 4848) (GALIMARD, *C. r.* 138, 1355). — l-Tyrosin wurde ferner erhalten bei der sauren Hydrolyse der Muskeln der Jakobsmuschel (*Pectens irradians*) (OSBORNE, JONES, *C.* 1909 I, 1771), des Heilbutts (*Hippoglossus vulgaris*) (OS., HEYL, *C.* 1909 I, 92), von Hühnerfleisch (OS., HEYL, *C.* 1908 II, 1368), von Seidenspinnerräupen (ABD., DEAN, *H.* 59, 173) und Seidenspinnerschmetterlingen (ABD., WEICHARDT, *H.* 59, 175), der koagulierbaren Eiweißstoffe des Colostrums (WINTERSTEIN, STRICKLER, *H.* 47, 67). — Tabellarische Übersicht über die Ausbeuten an Tyrosin bei der Säurehydrolyse verschiedener Eiweißstoffe s. ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 683f.

*Bildung durch enzymatische Zersetzung pflanzlicher und tierischer Produkte* (vgl. auch Vorkommen in pflanzlichen und tierischen Organismen, S. 605 u. S. 606). Bei der Selbstverdauung der Keimpflanzen von *Lupinus luteus* (BUTKEWITSCH, *H.* 32, 41) und *Lupinus albus* (SCHULZE, CASTORO, *H.* 38, 240; 43, 175). Bei der Spaltung von Conglutin (Syst. No. 4812) durch enzymhaltigen Extrakt aus Lupinenkeimlingen (BU., *H.* 32, 34). Durch enzymatische Zersetzung der Sonnenblumensamen bei mehrtägigem Digerieren mit essig-

säurehaltigem Wasser bei 30—35° (SOURTI, PARROZZANI, *G.* 38 I, 225). Bei der Verdauung von Edestin (verschiedener Herkunft) (Syst. No. 4812) mit Pankreassaft (ABDERHALDEN, REINBOLD, *H.* 44, 291; ABD., REL., *H.* 46, 161; BROWN, MILLER, *Soc.* 89, 152). Bei der Selbstvergärung der Hefe (SCHÜTZENBERGER, *Bl.* [2] 21, 205; SALKOWSKI, *H.* 13, 527; KUTSCHER, *H.* 32, 63), des Hefepreßsaftes (GERET, HAHN, *B.* 31, 202, 2335). Bei der tryptischen Verdauung von Casein (Syst. No. 4845) (RÖHMANN, *B.* 30, 1979; BIFFI, *C.* 1898 I, 1179; E. FISCHER, ABD., *H.* 39, 82; ABD., GIGON, *H.* 53, 120; ABD., VÖGTLIN, *H.* 53, 316), Ovalbumin (Syst. No. 4825) (KÜHNE, *J.* 1867, 794; BROWN, MILLER, *Soc.* 89, 152), Blutfibrin (Syst. No. 4828) (KÜ., *J.* 1867, 794), Thyreoglobulin (Syst. No. 4828) (OSWALD, *H.* 27, 43), Chondromucoid (Syst. No. 4835) (POSNER, GLESS, *C.* 1904 II, 999), Protalbumose (Syst. No. 4830) (KÜHNE, CHITTENDEN, *Z. B.* 20, 46; PICK, *H.* 28, 277), Heteroalbumose (KÜ., CHL., *Z. B.* 20, 46; vgl. PICK, *H.* 28, 273, 274),  $\alpha$ -Pepsinfibrinpepton (Syst. No. 4831) (BORKEL, *H.* 38, 304, 309). Über die Mengen von Tyrosin, welche bei der Verdauung verschiedener Eiweißstoffe durch Trypsin entstehen: REACH, *C.* 1899 II, 1030. Bei der peptischen Verdauung von Eiweiß aus Blutserum (LANGSTEIN, *B. Ph. P.* 1, 515; vgl. dagegen PFAUNDLER, *H.* 30, 91, 96, 99), von Casein (Syst. No. 4845) (E. FISCHER, ABD., *H.* 40, 217), von Ovalbumin (Syst. No. 4825) (LA., *B. Ph. P.* 2, 234; vgl. SALASKIN, KOWALEVSKY, *H.* 38, 571), von Hämoglobin aus Pferdeblut (Syst. No. 4840) (SA., KO., *H.* 38, 573). Bei der Verdauung von Blutfibrin (Syst. No. 4828) mit Papayotin (MERCK) (EMMERLING, *B.* 35, 697; KUTSCHER, LOHMANN, *H.* 46, 386; vgl. auch HARLAY, *C.* 1900 I, 676). Aus Blutfibrin durch Einw. von Streptococcus longus (EMMERLING, *B.* 30, 1864), von Bacillus fluorescens liquefaciens (EM., REISER, *B.* 35, 701). Durch Fäulnis von Eialbumin, Serumalbumin (Syst. No. 4826), Blutfibrin, Casein (BOFF, *A.* 69, 33). Infolge bakterieller Zersetzung der ursprünglichen Käsemasse findet sich l-Tyrosin im Emmenthaler und anderen Käsearten (BENEKE, SCHULZE, *C.* 1898, 260; WINTERSTEIN, THÖNY, *H.* 36, 38; WI., *H.* 41, 498). Wurde auch aus infiziertem Brunnenwasser infolge bakterieller Zersetzung der darin enthaltenen Eiweißstoffe erhalten (CAUSSE, *C. r.* 130, 1197; *Bl.* [3] 23, 493). Entsteht ferner bei der Autolyse der Lunge (JACOBY, *H.* 33, 127), der Leber (SALKOWSKI, *C.* 1890 II, 525; JACOBY, *H.* 30, 162; LEVENE, *H.* 41, 401), des Pankreas (KU., LO., *H.* 39, 313; 44, 385), der Schleimhaut des Dünndarms (KU., SEEMANN, *H.* 35, 436).

**Bildung von l-Tyrosin durch Zerlegung von dl-Tyrosin.** Man behandelt N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) in siedendem Wasser mit Brucin; beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Brucinsalz des N-Benzoyl-l-tyrosins (Syst. No. 4792) ab; man zerlegt das Salz mit Kalilauge und führt das so erhaltene N-Benzoyl-l-tyrosin durch Erhitzen mit 10%iger Salzsäure im geschlossenen Gefäß auf 100° in l-Tyrosin über (E. FISCHER, *B.* 32, 3641, 3642).

**Darstellung.** Zur Darstellung von l-Tyrosin kocht man 100 g Seidenabfälle mit 300 ccm rauchender Salzsäure (D: 1,19) 6 Stdn. am Rückflußkühler, entfernt die Hauptmenge der Salzsäure durch Eindampfen der Lösung unter vermindertem Druck, löst den Rückstand in Wasser und bringt die filtrierte Lösung auf ein bestimmtes Volumen; man bestimmt in einem aliquoten Teil der Flüssigkeit den Salzsäuregehalt titrimetrisch, fügt die auf die gesamte Lösung berechnete Menge Natronlauge unter Rühren und Eiskühlung hinzu, saugt nach 1-stdg. Stehen im Eiswasser den ausgeschiedenen Niederschlag ab, löst ihn in heißem Wasser und kocht die Lösung mit ca. 10 g Tierkohle; aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen reines Tyrosin ab (E. FISCHER, Anleitung zur Darstellung organischer Präparate, 10. Aufl. [Braunschweig 1922], S. 91; vgl. ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* 48, 528). — Zur Darstellung größerer Mengen l-Tyrosin empfehlen ALOY, RABAUT (*Bl.* [4] 3, 391) als Ausgangsmaterial die Rückstände der Peptonfabrikation; man zieht dieselben erschöpfend mit ammoniakhaltigem Wasser aus, dampft die Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne und kristallisiert wiederholt aus ammoniakhaltigem Alkohol um; man entfernt die letzten Spuren von Leucin durch Behandlung mit einem Gemisch gleicher Volumteile Alkohol und Eisessig (vgl. HABERMANN, EHRENFELD, *H.* 37, 26).

Zur Isolierung von l-Tyrosin aus Pflanzen vgl. ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 515.

Zur Isolierung von l-Tyrosin aus Eiweiß-Spaltungsgemischen vgl. ABDERHALDEN, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. II [Berlin und Wien 1910], S. 470, 485.

#### Physikalische Eigenschaften von l-Tyrosin.

**Nadeln (aus Wasser).** Ist triboluminescent (TSCHUGAJEW, *B.* 34, 1822; TRAUTZ, *Ph. Oh.* 53, 57). Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen zwischen 290° und 295°, bei schnellem Erhitzen zwischen 314° und 318° (korr.) (E. FISCHER, *B.* 32, 3641). Geschwindigkeit der Sublimation im Vakuum: KEMPF, *J. pr.* [2] 78, 242, 258. 1 Tl. löst sich in 2491 Tln. Wasser von 17° (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 173). 1 Tl. löst sich in 13500 Tln. kaltem 90%igem Alkohol (STÄDELER, *A.* 116, 64). 100 Tle. 95%iger Alkohol lösen bei 17° 0,01 Tle. (STUTZER, *Fr.* 31, 503).



Unlöslich in Äther (STÄ., A. 116, 64). 100 Tle. Eisessig lösen bei 16° 0,14 Tle., bei Siedehitze 0,19 Tle. (HABERMANN, EHRENFELD, H. 37, 24). Linksdrehend;  $[\alpha]_D^{25}$ : —7,98° (in 21%iger Salzsäure;  $c = 4,51$ );  $[\alpha]_D^{25}$ : —9,01° (in 11,6%iger Kalilauge;  $c = 5,8$ ) (MAUTHNER, M. 3, 345);  $[\alpha]_D^{25}$ : —8,07° (in 21%iger Salzsäure;  $c = 3,9203$ ) (LANDOLT, B. 17, 2838);  $[\alpha]_D^{25}$ : —8,48 (in 21%iger Salzsäure; 1 g Substanz in 20 ccm Lösung) (SCHULZE, H. 9, 98);  $[\alpha]_D^{25}$ : —8,64° (in 21%iger Salzsäure;  $p = 3,94$ ), —13,2° (in 4%iger Salzsäure;  $p = 4,68$ ) (E. F., B. 32, 3643, 3644). Drehungsvermögen von Präparaten verschiedener Herkunft: SCHULZE, WINTERSTEIN, H. 35, 308; 45, 79. Absorptionsspektrum im Ultraviolett: BLYTH, Soc. 75, 1165. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1071,2 Calorien, bei konstantem Volumen: 1070,8 Calorien (BERTHELOT, ANDRÉ, Bl. [3] 4, 227; A. ch. [6] 22, 14). Elektrocapillare Funktion: GOUY, A. ch. [8] 8, 320. Konstante der sauren Dissoziation  $k_a$  bei 25°:  $4 \times 10^{-9}$  (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteltem Hydrolysegrad des Natriumsalzes), Konstante der basischen Dissoziation  $k_b$  bei 25°:  $2,6 \times 10^{-12}$  (berechnet aus dem durch Leitfähigkeitsmessungen ermitteltem Hydrolysegrad des Hydrochlorids) (KANITZ, C. 1907 II, 697). Löst sich in Säuren und in Alkalien (STRECKER, A. 73, 74; STÄDELER, A. 116, 67), auch in Ammoniak (STÄ., A. 116, 67; BAUMANN, H. 4, 321). Eine alkal. Lösung von 1 Mol.-Gew. Tyrosin vermag  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Kupferoxyd in Lösung zu halten (HOFMEISTER, A. 189, 40). Verhalten von Tyrosin bei der Titration mit Alkali in Gegenwart von Formylaldehyd mit Phenolphthalein als Indicator: H. SCHIFF, A. 319, 65; SÖRENSEN, Bio. Z. 7, 59, 83, 84.

#### Chemisches Verhalten von l-Tyrosin.

Zerfällt bei vorsichtigem Erhitzen auf 270° in Kohlendioxyd und  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (Bd. XIII, S. 625) (SCHMITT, NASSE, A. 133, 214). Einw. des elektrischen Gleichstromes: NEUBERG, Bio. Z. 17, 276. Zersetzung durch Ozon: HARRIES, LANGHELD, H. 51, 379. Wird durch Wasserstoffsuperoxyd auf Zusatz geringer Mengen von Eisentannat als Katalysator oxydiert (DE STOECKLIN, C. r. 147, 1491). Angaben über die Einw. von Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure auf Tyrosin: FRÖHDE, J. pr. [1] 79, 485; J. 1860, 579; THUDICHUM, WANKLYN, Soc. 22, 277; Z. 1869, 669. Beim Erwärmen der Lösung, welche aus Tyrosin in 1 Mol.-Gew. Natronlauge mit 1 Mol.-Gew. unterchlorigsaurem Natrium in der Kälte entsteht, erhält man 4-Oxy-phenylacetaldehyd (Bd. VIII, S. 95) (LANGHELD, B. 42, 2371; D. R. P. 226226; C. 1910 II, 1104). Tyrosin läßt sich in salzsaurer Lösung durch chloresäures Kalium zu farbigen melaninartigen Produkten (DUCCESCHI, R. A. L. [5] 10 I, 180) und weiter zu Chloranil (Bd. VII, S. 636) (STÄDELER, A. 116, 99) oxydieren. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit wird Tyrosin von Chlor nicht verändert; bei der Einw. von Chlor in Gegenwart von Wasser entsteht ein gelbes, perchloridartiges Produkt, das sich rasch schwärzt (ALOY, RABAUT, Bl. [4] 3, 393; vgl. auch WICKE, A. 101, 318; STÄ., A. 116, 99). Bei der Einw. von Bromdämpfen auf Tyrosin wird bromwasserstoffsäures 3,5-Dibromtyrosin (S. 619) gebildet (GORUP-BESANEZ, A. 125, 282; vgl. BLUM, VAUBEL, J. pr. [2] 57, 389). Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man zu einer Lösung von Tyrosin in Bromwasserstoffsäure Bromwasser bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages fügt (AL., RA.). Bei der Einw. von überschüssigem Brom auf die Lösung von Tyrosin in Bromwasserstoffsäure entsteht ein sehr unbeständiges perbromidartiges Produkt (AL., RA.). Über Bildung amorpher schwarzer Produkte bei der Einw. von Bromwasser auf Tyrosin vgl. DUCCESCHI, R. A. L. [5] 10 I, 183. Tyrosin gibt, in der etwas mehr als 2 Mol.-Gew. KOH entsprechenden Menge n-Kalilauge gelöst, mit 4 At.-Gew. Jod bei 0° 3,5-Dijod-tyrosin (S. 619) (OSWALD, H. 59, 321; vgl. HENZE, H. 51, 66). Verhalten des Tyrosins gegen salpetrige Säure: WICKE, A. 101, 317; THUDICHUM, WANKLYN, Soc. 22, 291; Z. 1869, 669; DUCCESCHI, R. A. L. [5] 10 I, 182. Bei der Einw. von verd. Salpetersäure auf Tyrosin entsteht (wahrscheinlich neben geringen Mengen des Nitrats des 2-Nitro-tyrosins, vgl. JOHNSON, KOHMANN, Am. Soc. 37 [1915], 1870, 1880) das Nitrat des 3-Nitro-tyrosins (S. 620) (STRECKER, A. 73, 74; STÄDELER, A. 116, 77; vgl. Jo., Ko., Am. Soc. 37, 1872). Beim Kochen von Tyrosin mit Salpetersäure erfolgt völlige Umwandlung in Oxalsäure (STR., A. 73, 74; THU., WAN., Soc. 22, 286, 289; Jo., Ko., Am. Soc. 37 [1915], 2164, 2165, 2166; vgl. STÄ., A. 116, 82). Beim Erwärmen von Tyrosin mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade wird Tyrosin-sulfonsäure-(37) (Syst. No. 1928) gebildet (STÄDELER, A. 116, 91). Tyrosin wird beim Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf 240° nicht verändert (BERNTHSEN, BENDER, B. 15, 1886 Anm.). Beim Erhitzen von Tyrosin mit rauchender Jodwasserstoffsäure im Druckrohr auf 140—150° erfolgt Abspaltung von  $\text{NH}_3$  (HÜFNER, Z. 1868, 391). Beim Schmelzen von Tyrosin mit Ätzkali erfolgt glatter Zerfall in 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149), Essigsäure und Ammoniak (BARTH, A. 136, 111; vgl. auch BAUMANN, H. 4, 320). Beim abwechselndem Behandeln einer Lösung von Tyrosin in methylalkoholischem Kali mit Methyljodid und mit Kali entstehen O.N.N-Trimethyl-tyrosin-jodmethylat  $\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (S. 613), Methyläther-p-cumarsäure (Bd. X, S. 298) und Trimethylamin (KÖRNER, MENOZZI, G. 11, 549). Tyrosin wird von methylalkoholischem



Chlorwasserstoff in Tyrosin-methylester (S. 612) (E. FISCHER, SCHRAUTH, A. 354, 34), von äthylalkoholischem Chlorwasserstoff in Tyrosin-äthylester (S. 612) übergeführt (LILIENTHAL, J. 1894, 2313; E. FISCHER, B. 34, 451). Beim Kochen von Tyrosin mit Ameisensäure entsteht N-Formyl-tyrosin (S. 613) (E. FISCHER, B. 40, 3716). Beim Behandeln von Tyrosin mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kalilauge (SCHULTZE, H. 29, 479) oder von Natriumdicarbonat (E. FISCHER, B. 32, 2454 Anm.) entsteht O.N-Dibenzoyl-tyrosin (S. 615). Schüttelt man eine Lösung von Tyrosin in überschüssigem Ammoniak mit überschüssigem Benzoylchlorid unter allmählichem Zusatz von Natronlauge bis zum Verschwinden des Benzoylchlorids, so erhält man [O.N-Dibenzoyl-tyrosin]-amid (S. 615) (ORTON, Soc. 79, 1355). Beim Einleiten von Phosgen in eine Lösung von Tyrosin in 1 Mol.-Gew. Natronlauge entsteht N.N'-Carbonyl-di-tyrosin (S. 615) (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 142, 49). Beim Kochen der wäßr. Suspension von Tyrosin mit Harnstoff entsteht N-Carbaminyl-tyrosin (S. 615) (LIPPICH, B. 41, 2981); dieses wird auch beim Kochen von Tyrosin mit einer wäßrigen Guanidincarbonatlösung erhalten (LIPPICH, B. 41, 2983). Tyrosin liefert mit 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kalilauge N-Benzolsulfonyl-tyrosin (S. 618) (HEDIN, B. 23, 3198). Bei der Einw. einer äther. Lösung von überschüssigem  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid auf die alkal. Lösung von Tyrosin erhält man O.N-Di- $\beta$ -naphthalinsulfonyl-tyrosin (S. 618) (E. FISCHER, BERGELL, B. 36, 2805). Tyrosin vereinigt sich mit diazotierter Sulfanilsäure in sodaalkalischer Lösung zu einem in alkal. Lösung roten, in saurer gelben Azofarbstoff (PAULY, BINZ, C. 1904 II, 1583; PAULY, H. 42, 517).

### Biochemisches Verhalten des l-Tyrosins.

Zum Auftreten und Wiederverschwinden des Tyrosins im Stoffwechsel von Keimpflanzen vgl.: SCHULZE, H. 24, 55; 30, 241; L. V. St. 56, 102; SCHU., CASTORO, H. 38, 253; 48, 396; BERTEL, C. 1903 I, 178; vgl. auch CZAPEK, Biochemie der Pflanzen, 2. Aufl., Bd. III [Jena 1921], S. 123. Über die Bildung melaninartiger Produkte aus Tyrosin bei der Einw. von Tyrosinase pflanzlicher und tierischer Herkunft vgl. BERTRAND, C. r. 122, 1217; BL. [3] 15, 793; v. FÜRTH, SCHNEIDER, B. Ph. P. 1, 230; v. FÜRTH, JERUSALEM, B. Ph. P. 10, 131; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, H. 54, 331; vgl. auch OFFENHEIMER, Die Fermente und ihre Wirkungen, 5. Aufl., Bd. II [Leipzig 1926], S. 1804 ff. Bei der Vergärung des Tyrosins durch Hefe in Gegenwart von Zucker wird  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylalkohol (Bd. VI, S. 906) gebildet (EHRlich, B. 40, 1047). Über Assimilation von Tyrosin durch Pilze und Phanerogamen vgl.: SCHULZE, L. V. St. 56, 97; EMMERLING, B. 35, 2289; LUTZ, C. r. 140, 380. Bei der Fäulnis von Tyrosin durch Kloakenschlamm bei gehindertem Luftzutritt entsteht p-Kresol (Bd. VI, S. 389) (WEYL, H. 3, 322; vgl. BAUMANN, H. 4, 318). Bei der Fäulnis in Gegenwart von etwas Pankreas wird Hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 244) gebildet (BAUMANN, B. 12, 1452; H. 4, 318). Diese Säure wurde auch bei der Einw. von *Bacillus putrificus* auf Tyrosin erhalten (BRASCH, Bio. Z. 22, 407). Zur Fäulnis von Tyrosin durch faulende Fleischflüssigkeit vgl.: E. SALKOWSKI, H. SALKOWSKI, H. 7, 451; E. SA., H. 9, 508; BAUMANN, H. 7, 555. Bei der Fäulnis in alkal. Lösung in Gegenwart von mit Fäces infizierter Fleischbrühe wird  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-äthylamin (Bd. XIII, S. 625) gebildet (BARGER, WALPOLE, C. 1909 I, 1591). — l-Tyrosin wird im tierischen Organismus weitgehend umgewandelt (BRIEGER, H. 2, 258; BLENDERMANN, H. 6, 247; SCHOTTEN, H. 7, 24; JAFFÉ, H. 7, 309; REISS, B. Ph. P. 8, 334). Bei Eingabe von Tyrosin wird die Ausscheidung von Phenolen (bezw. deren Schwefel-säureestern) im Harn von Menschen gesteigert (BRIEGER, H. 2, 258; BL., H. 6, 240). Bei der Verfütterung von l-Tyrosin an Kaninchen werden die Mengen von Phenolen, Hydro-p-cumarsäure (Bd. X, S. 244) und von 4-Oxy-phenyllessigsäure (Bd. X, S. 190), die durch den Harn ausgeschieden werden, gesteigert (BL., H. 6, 251, 259). Nach dem Verfüttern von großen Mengen l-Tyrosin an Kaninchen isolierte BLENDERMANN (H. 6, 256; KOTAKE, H. 65 [1910], 397; Journ. Biol. Chem. 35 [1918], 322) aus dem Harn die linksdrehende  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-milchsäure (Bd. X, S. 426). Nach Verfütterung großer Mengen l-Tyrosin an Kaninchen kann, wenn der Harn eingedampft und dann mit Salzsäure gekocht wird,

5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin  $HO-C_6H_4-CH_2-CH \begin{matrix} \swarrow NH \cdot CO \\ \searrow CO \cdot NH \end{matrix}$  (Syst. No. 3636) auftreten (BL., H. 6, 256; LIPPICH, B. 41, 2974; DAKIN, Journ. Biol. Chem. 8, 27, 29; C. 1910 II, 990). Tyrosin bewirkt nach intravenöser Injektion bei Kaninchen keine sicher erkennbare Mehr-ausscheidung von Harnstoff im Harn (STOLTE, B. Ph. P. 5, 25). Geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (WOLKOW, BAUMANN, H. 15, 266; EMBDEN, H. 18, 314; MITTELBACH, C. 1901 II, 1213; vgl. dazu NEUBAUER, FALTA, H. 42, 90; FRIEDMANN, B. Ph. P. 11, 304; BLUM, A. Ph. 59, 277; NEUBAUER, C. 1909 II, 50). Bewirkt eine erhöhte Ausscheidung von l- $\beta$ -Oxy-buttersäure beim Diabetiker (BAER, BLUM, A. Ph. 58, 97). Bewirkt in künstlich durchbluteter Leber eine beträchtliche Steigerung der Aceton-Bildung (EMBDEN, SALOMON, SCHMIDT, B. Ph. P. 8, 148; EM., ENGEL, B. Ph. P. 11, 325).

### Nachweis und Bestimmung von Tyrosin.

Erkennung von I-Tyrosin durch Überführen in sein charakteristisches Kupfersalz: HOFMEISTER, A. 189, 24; durch Überführen in eine granatfarbene Quecksilbercalciumverbindung  $\text{CaHg}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$  oder in Tyrosinbarium: CAUSSE, C. r. 180, 1197; Bl. [3] 23, 493. Zum Nachweis von Tyrosin eignen sich seine Farbreaktionen: Mercurinitrat erzeugt in Gegenwart von salpetriger Säure in wäßr. Tyrosinlösungen beim Kochen eine rote Färbung bezw. einen dunkelroten Niederschlag (L. MEYER, A. 132, 156; vgl. R. HOFFMANN, A. 87, 124; STÄDELER, A. 116, 65; v. VINTSCHGAU, J. 1869, 984; THUDICHUM, WANKLYN, Soc. 22, 283; Z. 1869, 669; PLUGGE, Fr. 11, 174; Ar. 228, 13; BLUM, VAUBEL, J. pr. [2] 57, 388; NASSE, C. 1901 I, 538). Beim Eintröpfeln einer 1%igen Natriumnitritlösung in eine siedende, mit 1%iger Essigsäure versetzte wäßr. Tyrosinlösung entsteht eine violettstichig rote Färbung (WURSTER, C. 1887, 1242). Übergießt man Tyrosin mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure, erwärmt auf freiem Feuer bis zu völliger Lösung, verdünnt dann mit Wasser, neutralisiert mit  $\text{BaCO}_3$ , kocht auf, filtriert und setzt zum Filtrat tropfenweise verdünnte Eisenchloridlösung, so entsteht eine violette Färbung (STÄDELER, A. 116, 66; vgl. PIRIA, A. 82, 252). Durch Versetzen einer wäßr. Suspension oder einer salzsauren Lösung von Tyrosin mit überschüssigem Chlorwasser und darauf mit Ammoniak wird eine schöne rote Färbung erhalten, die noch bei einer Konzentration von 0,5:1000 deutlich wahrnehmbar ist; bei größerer Verdünnung schüttelt man nach dem Zusatz des Chlorwassers die Flüssigkeit mit Äther; einige Tropfen Ammoniak rufen alsdann an der Trennungszone der beiden Flüssigkeiten die rote Farbe hervor (ALOY, RABAUT, Bl. [4] 3, 393). Beim Kochen von Tyrosin mit einer Mischung von 1 Vol. 40%iger Formaldehydlösung, 45 Vol. Wasser und 55 Vol. konz. Schwefelsäure erfolgt Grünfärbung (MÖRNER, H. 37, 87; vgl. auch DENIGÈS, C. r. 130, 585; Bl. [4] 3, 790; POUCHET, Bull. des Sciences Pharmacologiques 16, 144; C. 1909 I, 1508). Gibt man etwas Tyrosin zu 2—3 ccm einer Lösung von 1 ccm käuflicher Formaldehydlösung in 50 ccm konz. Schwefelsäure, so erhält man eine hellbraune Lösung, die schließlich einen rötlichen Ton annimmt; erwärmt man dann mit dem doppelten Volum Eisessig, so geht die Farbe der Lösung in Grün über (DENIGÈS, C. r. 130, 585). Setzt man zu 2 ccm konz. Schwefelsäure 3—5 Tropfen einer Lösung von 3 ccm Acetaldehyd in 10 ccm 90-volumproz. Alkohol und dann 1 oder 2 Tropfen einer Tyrosinlösung, so entsteht eine johannisbeerrote Färbung, welche noch mit  $\frac{1}{100}$  mg Tyrosin sichtbar ist (DENIGÈS, C. r. 130, 584; Bl. [4] 3, 792). Eine siedende wäßr. Lösung von Tyrosin nimmt auf Zusatz von etwas Chinon eine rubinrote Färbung an, die beim Hinzufügen von Soda in Violett übergeht (WURSTER, C. 1887, 1242; 1889 I, 392). Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure s. S. 610. Bei der Einw. von Tyrosinase auf Lösung von Tyrosin entsteht eine rote, dann schwarze Färbung und schließlich ein schwarzer Niederschlag (BERTRAND, C. r. 123, 1217; Bl. [3] 15, 796; vgl. auch HARLAY, C. 1899 I, 850; CHODAT, STAUB, C. 1907 II, 77, 1429; ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, H. 54, 335; s. auch S. 610).

Über Isolierung von Tyrosin s. S. 608. Zur Trennung des Tyrosins von Leucin eignet sich ein Gemisch von gleichen Volumteilen Eisessig und Alkohol, worin bei Siedehitze Leucin leicht löslich, Tyrosin praktisch unlöslich ist (HABERMANN, EBERNFELD, H. 37, 26).

Zur Bestimmung des Tyrosins — auch in Gegenwart von Proteinen und ihren ersten Spaltprodukten — kann man seine Lösung in kaliumbromidhaltiger Salzsäure mit  $\frac{1}{2}$ -Natriumbromatlösung titrieren; das freiwerdende Brom wird von Tyrosin gebunden; den Endpunkt der Reaktion bestimmt man mit Kaliumjodid und Stärke als Indicator (BROWN, MILLAR, Soc. 89, 146). Über das Verhalten von Tyrosin bei der Titration mit Alkali in Gegenwart von Formaldehyd mit Phenolphthalein als Indicator s. S. 609.

### Salze des I-Tyrosins.

$\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N})_2$ . Dunkelblaue Nadeln. 1 Tl. löst sich in 1230 Tln. kaltem und in 240 Tln. kochendem Wasser (HOFMEISTER, A. 189, 24), bei 21° in 1306 Tln. Wasser (ERLENMEYER, LIPP, A. 219, 177), in 2495 Tln. kaltem Wasser (v. MILLER, ROHDE, B. 26, 2660). Unlöslich in Alkohol und Äther (H.). Scheidet beim Kochen mit Wasser Kupferoxyd ab (H.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$ . Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser, leicht löslich in Ammoniak und Salpetersäure (E., L., A. 219, 177). —  $\text{AgC}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure (STÄDELER, A. 116, 71). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O}$ . Amorpher Niederschlag, wenig löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und Salpetersäure (St., A. 116, 72). —  $\text{BaC}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Ziemlich schwer löslich in Wasser, in kaltem reichlicher als in heißem; die wäßr. Lösung wird durch Alkohol gefällt (St., A. 116, 68). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + 2\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ . Kristallinisches Pulver (v. VINTSCHGAU, J. 1869, 985). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + 2\text{HgO} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (v. V.). —  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + 3\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ . Amorphes Pulver (v. V.).

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2\text{N} + \text{HCl}$ . B. Durch Lösen von Tyrosin in konz. Salzsäure (WICKE, A. 101, 315; STÄDELER, A. 116, 74). Schuppen oder Prismen. Monoklin sphenoidisch (v. ZEPHAROVICH,

*Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. Wien* 59 II, 793; HAUSHOFER, *Z. Kr.* 8, 390; J. 1883, 1177; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 590). Wird durch Wasser und in kurzer Zeit auch durch Alkohol zersetzt (W.; St.). —  $C_9H_{11}O_3N + HCl + 2H_2O$ . B. Durch Verdunsten der Lösung von Tyrosin in verd. Salzsäure über Schwefelsäure (ERLENMEYER, LIPP, A. 219, 175). Prismen. Verliert das Krystallwasser bei 100°; wird durch Wasser und in kurzer Zeit auch durch Alkohol zersetzt. —  $C_9H_{11}O_3N + HBr$ . Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Löslich in Alkohol (ALOY, RABAUT, *Bl.* [4] 3, 392). —  $C_9H_{11}O_3N + HI$ . Nadeln. Löslich in Alkohol; wird durch Wasser zersetzt (A., R.). —  $C_9H_{11}O_3N + H_2SO_4$ . Nadeln. Monoklin spheonoidisch (?) (v. ZEPH., vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 591). Löst sich in Wasser unter Zersetzung (St., A. 116, 76). — Salpetersaures Tyrosin: St., A. 116, 75. —  $2C_9H_{11}O_3N + 2HCl + PtCl_4$ . Gelbbraune Krystalle. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther (GINTL, *Z.* 1869, 704).

### Funktionelle Derivate des l-Tyrosins.

[l-Tyrosin]-methylester  $C_{10}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus l-Tyrosin, Methylalkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHRAUTH, A. 354, 34; E. FISCHER, B. 41, 855 Anm. 2.). — Prismen (aus Essigester). F: 135–136° (korr.); sehr wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, leicht in Alkohol und Essigester, sehr leicht in Methylalkohol; löslich in Alkalien;  $[\alpha]_D^{25} = +25,75^\circ$  (in Methylalkohol; 0,4078 g Substanz in 6,8218 g Lösung) (E. F., SCH.). — Gibt beim Erhitzen je nach der Dauer [l-Tyrosin]-anhydrid  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Syst. No. 3637) oder ein Gemisch dieser Verbindung mit inakt. Tyrosinanhydrid (E. F., SCH.). — Hydrochlorid. Nadeln (E. F., SCH.).

[l-Tyrosin]-äthylester  $C_{11}H_{15}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die alkoh. Suspension des l-Tyrosins (LILLENFELD, J. 1894, 2313). Man übergießt 5 g l-Tyrosin mit 35 ccm Alkohol, leitet Chlorwasserstoff ein, bis Lösung erfolgt ist, fügt das doppelte Volum Alkohol hinzu, kocht mehrere Stunden, destilliert den Alkohol unter vermindertem Druck ab, verdünnt den Rückstand mit Wasser, versetzt mit überschüssigem Kaliumcarbonat und schüttelt mit Essigester aus (E. FISCHER, B. 34, 451). — Prismen (aus Essigester). F: 108–109,5° (L.), 108–109° (korr.) (E. F.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in Äther, leicht in Alkohol, löslich in ca. 3 Tln. siedendem Benzol oder Essigester (E. F.).  $[\alpha]_D^{25} = +20,4^\circ$  (in Alkohol;  $p = 4,85$ ) (E. F.). — Gibt mit flüssigem Ammoniak [l-Tyrosin]-amid (s. u.) (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4441). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf das salzsaure Salz entsteht  $\alpha$ -Diazo- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure-äthylester (Syst. No. 3690) (CURTIUS, B. 17, 953; J. pr. [2] 88, 396; CURTIUS, MÜLLER, B. 37, 1265). — Hydrochlorid. Nadeln (aus Alkohol-Äther oder Essigester). F: 166°; leicht löslich in Wasser (RÖHMANN, B. 30, 1979).

[l-Tyrosin]-amid  $C_9H_{11}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [l-Tyrosin]-äthylester und flüssigem Ammoniak (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4441). — Prismen oder Tafeln (aus Alkohol). F: 153–154° (korr.). Leicht löslich in Äthylalkohol und Methylalkohol, löslich in Wasser. Reagiert stark alkalisch.  $[\alpha]_D^{25} = +19,47^\circ$  (in Wasser; 0,2652 g Substanz in 4,3606 g Lösung). Gibt mit alkal. Kupferlösung eine violette Färbung. — Gibt mit Chlorameisensäure-äthylester je nach den Mengenverhältnissen [N-Carbäthoxy-l-tyrosin]-amid (S. 615) oder [O,N-Dicarbäthoxy-l-tyrosin]-amid (S. 616).

N-[l-Tyrosyl]-glycin-äthylester  $C_{12}H_{15}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man erwärmt das [N-Glycyl-l-tyrosin]-anhydrid

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CO} \cdot \text{NH} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \cdot CH_2$  (Syst. No. 3636) mit wäbr. Natronlauge auf 37° und verestert das neben etwas N-Glycyl-l-tyrosin (S. 616) entstandene N-[l-Tyrosyl]-glycin mit Alkohol und Chlorwasserstoff (E. FISCHER, SCHRAUTH, A. 354, 30). —  $C_{12}H_{15}O_4N_2 + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther), Nadeln oder zugespitzte Platten (aus Alkohol). F: 230–235° (korr.) (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, löslich in ca. 25–30 Tln. heißem Alkohol. In wäbr. Lösung rechtehend. —  $2C_{12}H_{15}O_4N_2 + 2HCl + PtCl_4$ . Bläugelbe Krystalle. Schmilzt unscharf gegen 224–227° (korr.) unter Zersetzung.

N-Methyl-l-tyrosin<sup>1)</sup>, Ratanhin, Surinamin  $C_{10}H_{13}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . Zur Formulierung vgl. GOLDSCHMIEDT, M. 34 [1913], 660, 664; E. FISCHER, LIPSCHITZ, B. 49 [1915], 361, 377. — V. Im amerikanischen Ratanhiaextrakt (WITTSTEIN, J. 1854, 656; vgl. RUGG, J. pr. [1] 98, 106; J. 1862, 493; KREITMAIR, A. 176, 65). Im Harz des Splintraums (PROKOLT, J. 1869, 773; vgl. GINTL, J. pr. [1] 106, 116, 121; J. 1869, 774) und in der Rinde (HILLER-BOMBEN, Ar. 230, 548) von Andira spectabilis (Ferreira

<sup>1)</sup> Bezüglich der sterischen Zuordnung und des optischen Verhaltens vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] E. FISCHER, LIPSCHITZ, B. 48, 361, 378.

spectabilis). In der Rinde von *Andira retusa* (Geoffroya surinamensis), *Andira inermis* (Geoffroya Jamaicensis) und *Andira anthelmintica* (H.-B., Ar. 230, 534, 538, 547, 548; BLAU, H. 58, 153). — *Darst.* Man kocht die Geoffroya- oder Ferreireira-Rinde wiederholt mit Wasser aus, befreit die vereinigten filtrierten Auszüge durch Fällen mit Bleiessig von Gerbstoffen, entbleit mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat ein; man löst den mit Wasser gewaschenen Rückstand in Salzsäure, neutralisiert die filtrierte Lösung mit Natriumcarbonat und krystallisiert das ausgeschiedene N-Methyl-l-tyrosin aus Ammoniak um (H.-B., Ar. 230, 538). — Nadeln. Beginnt bei 233° sich zu zersetzen; ist bei 246° geschmolzen (BLAU, H. 58, 154). F: 257° (korr.) (Zers.) (H.-B., Ar. 230, 541). Löslich in 200 Tln. siedendem Wasser, bei Zimmertemperatur in 695 Tln. Wasser, in 3186 Tln. 97%igem Alkohol, in 15000 Tln. absol. Alkohol, in 914 Tln. Eisessig (H.-B., Ar. 230, 541). Leicht löslich in Ammoniak (Ru.). Verbindet sich mit Säuren und Basen (Ru.). Wird durch Bleiessig nicht gefällt (Ru.). — Liefert bei der Trockendestillation eine Base<sup>1)</sup>, deren Platinsalz bei 205° schmilzt (BLAU, H. 58, 154). Wird beim Erhitzen mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure im Wasserbade in N-Methyl-tyrosin-sulfonsäure-(3?) (Syst. No. 1928) übergeführt (Ru.). Liefert bei der Kalischmelze 4-Oxy-benzoesäure (BLAU). — Setzt man zu dem mit wenig Wasser angerührten N-Methyl-l-tyrosin tropfenweise Salpetersäure, so daß ein Teil der Krystalle noch ungelöst bleibt, so tritt beim Erwärmen Lösung ein; beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit rosenrot, dann rubinrot, blau und schließlich grün mit roter Fluoreszenz (KREITMAIR, A. 176, 69; vgl. auch Ru.). Gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit MILLON'schem Reagens Rotfärbung (H.-B., Ar. 230, 545). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Amorph. Zerfließlich; durch  $\text{CO}_2$  zerlegbar (GINTL, J. 1869, 774). —  $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Amorph. Zerfließlich; durch  $\text{CO}_2$  zerlegbar (G.). —  $\text{Cu}(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N})_2$ . Violette Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (H.-B., Ar. 230, 543). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Spieße. Schwer löslich in Wasser, leicht in Ammoniak und in Salpetersäure (G.). —  $\text{MgC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Amorph (G.). —  $\text{CaC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$  (bei 100°). Amorph, zerfließlich (G.). —  $\text{SrC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Amorph (G.). —  $\text{BaC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gummiähnliche Masse (G.). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ . Säulen. Monoklin sphenoidisch (v. ZEPHAROVICH, Sitzungsber. der K. Akad. d. Wissensch. Wien 59 II, 790; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 591). Wird durch Wasser und durch Alkohol zersetzt (Ru.; G.; H.-B., Ar. 230, 542). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Rhombisch bisphenoidisch (v. Z.; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 592). Wird durch viel Wasser zersetzt (G.). —  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + \text{H}_3\text{PO}_4$ . Prismen (G.). —  $2\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Rötlichgelbe Krystalle. Löslich in Wasser und Alkohol (G.).

**O.N.N.-Trimethyl-[l-tyrosin]-jodmethylat**  $\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NI} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}[\text{N}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim abwechselnden Versetzen einer Lösung von l-Tyrosin in methylalkoholischem Kali mit Methyljodid (5 Mol.-Gew.) und Kali (im ganzen 5 Mol.-Gew.) (KÖRNER, MENOZZI, G. 11, 550). —  $\text{KC}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{NI}$ . Tafeln und Prismen. Löslich in Wasser, ziemlich leicht in warmem Alkohol. Zerfällt beim Erwärmen mit Kalilauge in Trimethylamin und das Kaliumsalz der Methyläther-p-cumarsäure (Bd. X, S. 298).

**N-Formyl-l-tyrosin**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus l-Tyrosin und 98%iger Ameisensäure im Wasserbade (E. FISCHER, B. 40, 3716). — Prismen oder vierseitige Blättchen mit 1 Mol. Wasser (aus Wasser); verliert das Wasser bei 100° im Vakuum. Schmilzt wasserfrei zwischen 171° und 174° (korr.) unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Aceton, löslich in Äther, sehr wenig löslich in Chloroform und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} = +84,8^\circ$  (in Alkohol; 0,3649 g in 6,5123 g Lösung).

**N-Formyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus N-Formyl-l-tyrosin in n-Natronlauge mit Chlorameisensäuremethyl-ester unter Kühlung (E. FISCHER, B. 41, 2870). — Dünne Blättchen (aus Wasser), die sich beim Stehen in kompakte, scharfkantige Krystalle umwandeln. Sintert bei 142°, schmilzt bei 147° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer löslich in Essigester, Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther, sehr wenig löslich in kaltem Wasser.  $[\alpha]_D^{25} = +66,7^\circ$  (in Alkohol; 0,3517 g in 6,6481 g Lösung). Löst sich leicht in verd. Sodalösung und wird von Alkalien fast momentan partiell verseift.

**N-Formyl-O-carbäthoxy-l-tyrosin**  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CHO}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus N-Formyl-l-tyrosin in n-Natronlauge mit Chlorameisensäureäthylester unter Kühlung (E. FISCHER, B. 41, 2871). — Nadeln (aus Wasser). Beginnt gegen 173° zu sintern, schmilzt unter Zersetzung bei 177–179° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, löslich in Essigester, sehr wenig löslich in kaltem Wasser, Chloroform und Äther. Dreht in alkoh. Lösung stark nach rechts.

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] wurde von GOLDSCHMIEDT (M. 34, 662, 665 Ann. 2) die Identität dieser Base mit  $[\beta\text{-(4-Oxy-phenyl)-äthyl}]$ -methylamin bewiesen.

**N-Chloracetyl-l-tyrosin**  $C_{11}H_{13}O_4NCl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Einw. von Chloracetylchlorid auf die alkal. Lösung von l-Tyrosin bei 0° (E. FISCHER, *B.* 37, 2494). Durch Einw. von Chloracetylchlorid auf [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform bei 0° und Verseifung des entstandenen N-Chloracetyl-[l-tyrosin]-äthylesters mit n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 37, 2494). — Prismen (aus Wasser). F: 155—156° (korr.). Sehr leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwerer in Chloroform und Äther, fast unlöslich in Petroläther. — Gibt in wäßr. Lösung die MILLONsche Reaktion. Liefert bei 1-stdg. Erhitzen mit 25%igem Ammoniak im geschlossenen Rohr auf 100° N-Glycyl-l-tyrosin (S. 616).

**N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin**  $C_{12}H_{14}O_5NCl = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus N-Chloracetyl-l-tyrosin in n-Natronlauge mit Chlorameisensäuremethylester unter Kühlung (E. FISCHER, *C.* 1908 II, 314; *B.* 41, 2863). — Blättchen (aus Wasser). F: 116° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Essigester, Aceton, löslich in Chloroform, Toluol und Äther, schwer in kaltem Wasser, fast unlöslich in Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} + 48,7^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,325 g in 3,2561 g Lösung). Gibt mit MILLONs Reagens erst bei stärkerem Erhitzen schwache Rosafärbung.

**N-Chloracetyl-[l-tyrosin]-äthylester**  $C_{12}H_{14}O_4NCl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* s. im Artikel N-Chloracetyl-l-tyrosin. — Nadeln (aus Chloroform + Petroläther). F: 87—88° (korr.); sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, heißem Benzol, schwerer in Äther, sehr wenig löslich in Petroläther und heißem Wasser; gibt die MILLONsche Reaktion (E. FISCHER, *B.* 37, 2494).

**N-Jodacetyl-[l-tyrosin]-äthylester**  $C_{12}H_{13}O_4NI = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2I) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und Jodacetylchlorid in Chloroform (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* 41, 2853). — Platten (aus Chloroform und Petroläther oder aus Benzol). F: 120° (korr.). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol und heißem Benzol.

**N-[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-l-tyrosin**  $C_{13}H_{17}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus dem entsprechenden Äthylester (s. u.) durch Verseifen mit n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* 41, 2843). — Blättchen (aus Essigester). Sintert bei 156°, schmilzt bei 165,2° (korr.). Leicht löslich in Aceton, Alkohol, Essigester und heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in Chloroform, Äther und Petroläther. Gibt die MILLONsche Reaktion.

**Äthylester**  $C_{14}H_{19}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und d- $\alpha$ -Brom-propionylchlorid in Chloroform (A., H., *B.* 41, 2842). — Blättchen (aus Wasser). F: 133,5—134,5° (korr.). Schwer löslich in kaltem Wasser, in kaltem Benzol und Äther, leicht in heißem Wasser, Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. Gibt die MILLONsche Reaktion.

**N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester**  $C_{14}H_{17}O_4NI = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (bereitet aus dl- $\alpha$ -Jod-propionylchlorid, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Aus [l-Tyrosin]-äthylester und  $\alpha$ -Jod-propionylchlorid (Bd. II, S. 261) in Chloroform (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *B.* 41, 2856). — Platten (aus Benzol). F: 126°. Färbt sich am Licht gelb.

**N-[d- $\alpha$ -Brom-isocaprotyl]-l-tyrosin**  $C_{15}H_{20}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von d- $\alpha$ -Brom-isocaprotylchlorid (Bd. II, S. 330) auf [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform und Verseifung des erhaltenen [N-(d- $\alpha$ -Brom-isocaprotyl)-l-tyrosin]-äthylesters mit n-Natronlauge (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, *B.* 41, 2846). — Amorphes Pulver; kann in kleinen Mengen auch in krystallinischem Zustand erhalten werden. Sintert bei 118°, schmilzt gegen 141,5° (korr.). Zeigt die MILLONsche Reaktion.

**N-[ $\alpha$ -Brom-isocaprotyl]-l-tyrosin**  $C_{15}H_{20}O_4NBr = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH[NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$  (bereitet aus racemischem  $\alpha$ -Brom-isocaprotylchlorid, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Aus l-Tyrosin und racemischem  $\alpha$ -Brom-isocaprotylchlorid (Bd. II, S. 331) in n-Natronlauge bei 0° (E. FISCHER, *B.* 37, 2497). Durch Behandeln von [l-Tyrosin]-äthylester mit racem.  $\alpha$ -Brom-isocaprotylchlorid in Chloroform und Verseifung des entstandenen Esters mit n-Natronlauge (E. F.). — Prismen (aus Aceton + Petroläther) oder Nadeln (aus Wasser). F: 139—140° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Äther, sehr wenig in Chloroform und Petroläther.

**N-Benzoyl-l-tyrosin**  $C_{16}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Lösen von N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) mit Brucin in siedendem Wasser und Zerlegung des nach einigem Stehen ausgeschiedenen Brucinsalzes des N-Benzoyl-l-tyrosins mit Kalilauge (E. FISCHER, *B.* 32, 3641). — Blätter oder Tafeln (aus Wasser). F: 165—166° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$  in 8%iger alkal. Lösung: +19,25°, in 5%iger alkal. Lösung: +18,29°. — Brucinsalz s. Syst. No. 4792.



**O,N-Dibenzoyl-l-tyrosin**  $C_{22}H_{19}O_5N = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus l-Tyrosin mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kalilauge in dauernd schwach alkalisch gehaltener Lösung (SCHULTZE, H. 29, 479), mit einem großen Überschuß an Benzoylchlorid bei Gegenwart von viel Natriumdicarbonat (E. FISCHER, B. 32, 2454 Anm.). — Nadeln (aus Eisessig). F: 211—212° (SCH.), 210—211° (E. F.). Unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwer in Benzol und Äther (SCH.). Rechtsdrehend (SCH.). —  $KC_{22}H_{19}O_5N$ . Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (SCH.). —  $Cd(C_{22}H_{19}O_5N)_2$ . Nadeln (aus Alkohol) (SCH.).

**Amid**  $C_{22}H_{21}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Schütteln einer ammoniakalischen Lösung von l-Tyrosin mit einem Überschuß von Benzoylchlorid und Natronlauge (ORSON, Soc. 79, 1355). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 246°. Ziemlich löslich in Alkohol und Chloroform.

**Akt.  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Aminoformyl-l-tyrosin, N-Carbaminyl-l-tyrosin**  $C_{10}H_{13}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . Die nachstehenden Angaben beziehen sich auf Präparate von  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, die aus l-Tyrosin dargestellt wurden. Ihr optisches Verhalten wurde nicht untersucht; ihre optische Einheitlichkeit ist nicht sichergestellt (vgl. dazu LIPPICH, B. 41, 2958, 2964; vgl. ferner DAKIN, Am. 44 [1910], 49; Journ. of Biol. Chem. 8, 27; C. 1910 II, 990). — B. Beim Eintragen von Kaliumcyanat in ein fast kochendes Gemisch von l-Tyrosin und Wasser (JAFFÉ, H. 7, 310). Das Ammoniumsalz entsteht beim Kochen einer wäbr. Suspension von l-Tyrosin mit Harnstoff (LIPPICH, B. 41, 2981). Beim Kochen von l-Tyrosin mit der wäbr. Lösung von Guanidincarbonat (L., B. 41, 2983). — Prismatische Nadeln. Schmilzt in geschlossenem Capillarrohr bei 218° (L., B. 41, 2982). Ziemlich löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (L., B. 41, 2970). — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure entsteht (linksdrehendes; vgl. DAKIN, Am. 44 [1910], 55) 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin

$HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot NH \begin{matrix} \nearrow CO \\ \searrow CO \cdot NH \end{matrix}$  (Syst. No. 3636) (L., B. 41, 2983). Die wäbr. Lösung gibt mit MILLON'schem Reagens zunächst einen weißen Niederschlag, dann eine rote Lösung und schließlich einen dunkelroten Niederschlag (L., B. 41, 2970).

Eine wahrscheinlich teilweise oder ganz racemisierte (vgl. LIPPICH, B. 41, 2958)  $\alpha$ -Ureido- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure entsteht beim Kochen von l-Tyrosin mit Harnstoff und Barytwasser (LIPPICH, B. 41, 2969). — Nadeln: Schmilzt im geschlossenen Capillarrohr bei 218° (Zers.); löslich in 36 Tln. Wasser von 20°; löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton, unlöslich in Äther.

**Akt.  $\alpha$ -[ $\omega$ -Phenyl-ureido]- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-Anilinoformyl-l-tyrosin**  $C_{16}H_{15}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Eintröpfeln von Phenylisocyanat in eine eiskalte natronalkalische Lösung von l-Tyrosin (PAAL, ZITELMANN, B. 36, 3344; HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 142, 49). — Nadeln mit  $\frac{1}{4}$  H<sub>2</sub>O (aus Wasser). F: 104° (P., Z.; H., M., Privatmitteilung). Leicht löslich in Äther, Alkohol, Essigester, schwer in Wasser, Aceton, Chloroform, sehr wenig in Petroläther (P., Z.). — Geht beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure im Wasserbade in 3-Phenyl-5-[4-oxy-benzyl]-hydantoin über (P., Z.). Färbt sich mit MILLON's Reagens rot (H., M.). —  $AgC_{16}H_{15}O_4N_2 + H_2O$  (P., Z.). —  $Ba(C_{16}H_{15}O_4N_2)_2 + 6 H_2O$ . Nadeln (P., Z.).

**Akt.  $\alpha$ -[ $\omega$ - $\alpha$ -Naphthyl-ureido]- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, N-[ $\alpha$ -Naphthyl-aminoformyl]-l-tyrosin**  $C_{20}H_{19}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$ . B. Aus l-Tyrosin und  $\alpha$ -Naphthylisocyanat in Gegenwart von Natronlauge (NEUBERG, MANASSE, B. 38, 2363). — Nadeln. F: 205—206°.

**N,N'-Carbonyl-glycin-l-tyrosin**  $C_{12}H_{14}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . Eine von MOREL (C. r. 143, 120) unter dieser Formel beschriebene Verbindung ist nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von JOHNSON, HAHN (Am. Soc. 39, 1259) als 5-[4-Oxy-benzyl]-hydantoin-essigsäure-(3)

$C_{12}H_{13}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{matrix} \nearrow CO \cdot N \cdot CH_2 \cdot CO_2H \\ \searrow NH \cdot CO \end{matrix}$  (Syst. No. 3636) erkannt worden.

**N,N'-Carbonyl-di-l-tyrosin**  $C_{18}H_{20}O_7N_2 = [HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH]_2CO$ . B. Aus l-Tyrosin, gelöst in 1 Mol.-Gew. Natronlauge, durch Einleiten von Phosgen (HUGOUNENQ, MOREL, C. r. 142, 49). — Weißes Pulver. Bräunt sich gegen 150°, schmilzt unter Zersetzung bei 240°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Färbt sich mit MILLON's Reagens rot.

**[N-Carbäthoxy-l-tyrosin]-amid**  $C_{15}H_{19}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [l-Tyrosin]-amid (S. 612) mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester bei Gegenwart von Natriumcarbonat in wäbr. Lösung (KOENIGS, MYLO, B. 41, 4442). — Prismen (aus Wasser). F: 155—157° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser; leicht löslich in Alkali, schwer in verd. Säuren. — Zeigt deutlich die MILLON'sche Reaktion.



[O.N-Dicarbäthoxy-l-tyrosin]-amid  $C_{15}H_{20}O_8N_2 = C_2H_5 \cdot O \cdot C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . *B.* Aus [l-Tyrosin]-amid mit 2 Mol.-Gew. Chlorameisensäureester und Natriumcarbonat in wäbr. Lösung (KOENIGS, MYLO, *B.* 41, 4441). — Nadeln (aus Wasser). *F.*: 185° (korr.). Leicht löslich in Methylalkohol, Aceton, schwerer in Alkohol; löslich in etwa 400 Tln. Wasser von 100°.

N-Glycyl-l-tyrosin  $C_{11}H_{14}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . *B.* Bei partieller Hydrolyse von Seidenfibroin durch 4-tägiges Stehen mit 70%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur (ABDERHALDEN, *H.* 62, 315). Durch 1-stdg. Erhitzen von N-[Chloracetyl]-l-tyrosin mit 25%igem Ammoniak im Druckrohr auf 100° (E. FISCHER, *B.* 37, 2495). — *Durst.* Man läßt N-Chloracetyl-l-tyrosin mit 5 Tln. wäbr. Ammoniak 4 Tage bei 37° stehen, dampft dann die Lösung unter vermindertem Druck zur Trockne, wiederholt (zwecks Entfernung des freien Ammoniaks) das Abdampfen unter Zusatz von Alkohol, löst den Rückstand in möglichst wenig heißem Wasser auf und setzt vorsichtig bis zur beginnenden Trübung Alkohol hinzu; beim Erkalten scheidet sich nach Impfen mit einem Krystall, oft auch spontan, N-Glycyl-l-tyrosin krystallinisch ab (ABDERHALDEN, OPPLER, *H.* 53, 296, 300). — Löst man das bei der Einw. von Ammoniak auf N-Chloracetyl-l-tyrosin zunächst in amorphem Zustande erhaltene N-Glycyl-l-tyrosin in wenig heißem Wasser und versetzt die Lösung im Wasserbade mit soviel siedendem Alkohol, daß in der Hitze eine schwache Trübung bestehen bleibt, so krystallisiert das N-Glycyl-l-tyrosin mit 1 Mol. Wasser in Blättchen aus; diese schmelzen gegen 185° (korr.) unter lebhaftem Aufschäumen; der gebildete Schaum erstarrt und zersetzt sich gegen 295° (korr.) (A., O., *H.* 53, 297). Läßt man eine heiße gesättigte wäßrige Lösung von N-Glycyl-l-tyrosin sich abkühlen, so krystallisiert es mit 2 H<sub>2</sub>O in zu Büscheln vereinigten Nadeln; diese sintern bei 127° und schäumen gegen 129° (korr.) auf; der entstandene Schaum wird fest und zersetzt sich gegen 295° (korr.) (A., O., *H.* 53, 298). Das krystallisierte N-Glycyl-l-tyrosin löst sich in ca. 25 Tln. Wasser; aus der gesättigten Lösung läßt es sich mit gesättigter Ammonsulfatlösung aussalzen (A., O., *H.* 53, 299). N-Glycyl-l-tyrosin ist in absol. Alkohol schwer löslich, in Äther unlöslich (E. F.).  $[\alpha]_D^{25} + 50,9^\circ$  (in Wasser; 0,2134 g [wasserfrei] in 8,1468 g Lösung) (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, *H.* 54, 340). — Wird beim Kochen mit 25%iger Schwefelsäure in l-Tyrosin und Glycin zerlegt (A., *H.* 62, 317). Gibt die MILLONSche Reaktion (E. F.). — Wird durch den Darmsaft des Hundes und des Rindes in l-Tyrosin und Glycin gespalten (ABDERHALDEN, TERUUCHI, *H.* 49, 10). Diese Spaltung erfolgt auch durch Trypsin (E. FISCHER, BERGELL, *B.* 37, 3104; E. F., A., C. 1905 I, 923; *H.* 46, 63). Zur Beeinflussung dieser Hydrolyse durch Säuren, Alkalien und Aminosäuren vgl. ABDERHALDEN, RONA, *H.* 47, 364; A., KOELKER, *H.* 54, 378; A., CAEMMERER, PINCUSOHN, *H.* 59, 312, 318. Die Spaltung von N-Glycyl-l-tyrosin in l-Tyrosin und Glycin erfolgt auch durch den Preßsaft der Hundemuskel und der Hundeleber (A., *Te.*, *H.* 49, 6), den Preßsaft von Schweineaugenlinsen (A., LUSSANA, *H.* 55, 391), durch rote Blutkörperchen des Pferdes und des Rindes (A., DEETJEN, *H.* 51, 339; 53, 281; A., MANWARING, *H.* 55, 379). Auch durch Hefepreßsaft wird N-Glycyl-l-tyrosin in l-Tyrosin und Glycin gespalten (A., *Te.*, *H.* 49, 21). Zusatz von in der Natur vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren wirkt hemmend auf den Abbau von N-Glycyl-l-tyrosin durch Hefepreßsaft (A., GIGON, *H.* 53, 251; A., KOELKER, *H.* 54, 366, 385; A., CAE., *Pl.*, *H.* 59, 311). Über Beeinflussung dieses Abbaus durch Salze vgl. A., CAE., *Pl.*, *H.* 59, 296, 300, 303, 309. Spaltung durch Papayotin in schwach alkal. Lösung: A., *Te.*, *H.* 49, 24. Die wäbr. Lösung von N-Glycyl-l-tyrosin färbt sich bei der Einw. von Tyrosinase aus *Russula delica rosa*, die Färbung geht über Carminrot und Grün in Blau über (A., GU., *H.* 54, 341). Abbau durch den Preßsaft von *Psalliotia campestris*: A., RILLIET, *H.* 55, 395. Spaltung in l-Tyrosin und Glycin durch die Preßsäfte der keimenden Samen von Lupinen, Weizen, Mais und Gerste: A., DAMMHAHN, *H.* 57, 333. N-Glycyl-l-tyrosin geht im Organismus des Alkaptonurikers in Homogentisinsäure (Bd. X, S. 407) über (A., BLOCH, RONA, *H.* 52, 439). Abbau im Organismus des Hundes: A., RONA, *H.* 46, 176. Zum physiologischen Verhalten des N-Glycyl-l-tyrosins vgl. auch ABDERHALDEN, Biochemisches Handlexikon, Bd. IV [Berlin 1911], S. 293.

[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-l-tyrosin  $C_{14}H_{17}O_4N_2Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Glycyl-l-tyrosin mit d- $\alpha$ -Brom-propionsäurechlorid in n-Natronlauge (E. FISCHER, *B.* 40, 3706). — Blättchen (aus Wasser). *F.*: 157° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Essigester und heißem Wasser, schwer in Äther und Petroläther.  $[\alpha]_D^{25} + 50,6^\circ$  (in Wasser; 0,2945 g in 7,1229 g Lösung).

Carbäthoxy-glycyl-l-tyrosin  $C_{14}H_{19}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Durch Verseifen des aus Carbäthoxy-glycylchlorid (Bd. IV, S. 362) und [l-Tyrosin]-äthylester in Chloroform erhältlichen Esters mit n-Natronlauge (E. FISCHER, BERGELL, *B.* 36, 2604). — Sirup. Leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, schwer in Äther. — Wird von Pankreatin leicht unter Abspaltung von Tyrosin hydrolysiert.

[d- $\alpha$ -Brom-isocaprolyl]-triglycyl-l-tyrosin  $C_{21}H_{29}O_7N_3Br = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_2 \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . *B.* Aus dem Chlorid des

[d- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-diglycylglycins (Bd. IV, S. 375) und L-Tyrosin in n-Natronlauge unter Kühlung (E. FISCHER, B. 40, 3708). — Nadeln (aus Wasser oder Alkohol). Wird im luft-trocknen Zustand bei 100° weich und schmilzt gegen 115° unter Schäumen; die bei 78° im Vakuum über Phosphorperoxyd getrocknete Substanz sintert von 100° ab, wird allmählich dunkelgelb und braun und ist gegen 220° ohne Gasentwicklung geschmolzen. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton und warmem Essigester, schwer in kaltem Wasser und Alkohol, sehr wenig löslich in Äther.  $[\alpha]_D^{25}$ : +28,7° (in Wasser; 0,1026 g in 8,435 g Lösung).

[1-Leucyl]-triglycyl-L-tyrosin  $C_{31}H_{51}O_7N_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot [CO \cdot CH_2 \cdot NH]_3 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Bei 3½-tägigem Stehen von [d- $\alpha$ -Brom-isocaproonyl]-triglycyl-L-tyrosin (S. 616) mit 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, B. 40, 3709). — Farblose amorphe, bitter schmeckende Flocken (aus Wasser durch Alkohol). Schäumt gegen 160°, wird gegen 180° gelb und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +31,4° (in Wasser; 0,2556 g in 5,1929 g Lösung). Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Ammoniumsulfatlösung und durch Tannin gefällt, ebenso beim Hinzufügen von Kochsalzlösung zu der mit Essigsäure oder Salpetersäure versetzten wäßr. Lösung oder bei Zugabe von Phosphorwolframsäure zu der schwefelsauren Lösung. Zeigt die Biuretreaktion und die MILLONsche Reaktion.

[d-Alanyl]-glycyl-L-tyrosin  $C_{14}H_{19}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus [d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-glycyl-L-tyrosin (S. 616) mit 25%igem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, B. 40, 3707). — Amorphes körniges Pulver (aus Alkohol). Schäumt von 140° ab auf, wird bei 180° gelb und dann braun. Sehr leicht löslich in Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +41,9° (in Wasser; 0,2295 g in 5,0034 g Lösung).

Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-L-tyrosin  $C_{15}H_{20}O_6N_3Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus seinem Methylester (s. u.) mit n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, B. 41, 857). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 206–207° (korr.). Zersetzt sich sofort nach dem Schmelzen. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in den anderen organischen Lösungsmitteln; leicht löslich in Sodälösung. Gibt mit MILLONs Reagens Rotfärbung.

Glycyl-[d-alanyl]-glycyl-L-tyrosin  $C_{16}H_{21}O_6N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-L-tyrosin (s. o.) und 25%igem wäßrigem Ammoniak bei 25° (E. FISCHER, B. 41, 857). — Weißes amorphes Pulver. Wird gegen 200° gelb, sintert dann allmählich und zersetzt sich gegen 229° (korr.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +4,0° (in Wasser; 0,1312 g in 1,3513 g Lösung). Wird durch Phosphorwolframsäure und durch Tannin gefällt; ist durch Ammoniumsulfat schwer auszusalzen. Frischer Pankreassaft greift rasch an.

[ $\beta$ -Naphthalinsulfonyl]-glycyl-L-tyrosin  $C_{21}H_{20}O_6N_3S = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7$ . B. Durch Erhitzen von [ $\beta$ -Naphthalinsulfonyl]-glycinchlorid [hergestellt durch Eindampfen von [ $\beta$ -Naphthalinsulfonyl]-glycin (Bd. XI, S. 175) mit Thionylchlorid unter vermindertem Druck bei 40°] mit [L-Tyrosin]-äthylester in Chloroform zum Sieden und Verseifung des entstandenen Esters mit n-Natronlauge bei Zimmertemperatur (E. FISCHER, BERGELL, B. 36, 2599). — Nadeln (aus sehr verd. Alkohol). F: 166–166,5° (korr.). Sehr leicht löslich in Aceton; leicht löslich in Alkohol, heißem Essigester; schwer löslich in Äther, Chloroform und heißem Wasser.  $[\alpha]_D^{25}$ : +17,9° (0,3430 g Substanz gelöst in 3,5 ccm n-Natronlauge und Wasser zu 6,7936 g Lösung). Leicht löslich in Alkalien. — Das Ammoniumsalz wird von Pankreatin innerhalb 13 Stdn. bei 36–37° nahezu vollständig gespalten.

Chloracetyl-[d-alanyl]-glycyl-[L-tyrosin]-methylester  $C_{17}H_{23}O_6N_3Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Man setzt Chloracetyl-[d-alanyl]-glycin (Bd. IV, S. 384) mit  $PCl_5$  in Gegenwart von Acetylchlorid um und trägt das erhaltene Chlorid in eine Suspension von [L-Tyrosin]-methylester in Aceton ein (E. FISCHER, B. 41, 855). — Gelbliche lanzettförmige Blättchen (aus Wasser), rhomben-ähnliche Formen (aus absol. Alkohol). F: 163–164,5° (korr.). Leicht löslich in heißem Methylalkohol, schwerer löslich in Alkohol, Aceton, Essigester, Chloroform und Petroläther; schwer löslich in kohlensauren Alkalien, leicht in Natronlauge. Die verdünnte wäßrige Lösung dreht schwach links. Gibt mit MILLONs Reagens rote Färbung.

N-Glycyl-[L-tyrosin]-äthylester  $C_{13}H_{19}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Aufkochen einer Lösung von N-Glycyl-L-tyrosin in alkoholischer Salzsäure (E. FISCHER, B. 37, 2496). Durch Erwärmen von [N-Glycyl-L-tyrosin]-anhydrid  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ \text{NH} \text{---} \text{OC} \end{smallmatrix} CH_2$  (Syst. No. 3636) mit wäßr. Natronlauge auf 37° und Verestern des neben [L-Tyrosyl]-glycin entstandenen N-Glycyl-L-tyrosins mit Alkohol und Chlorwasserstoff (E. F., SCHRAUTZ, A. 354, 22, 30). —  $C_{13}H_{19}O_5N_2 + HCl$ . Wetzsteinartige Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt gegen 245° (korr.) unter Gasentwicklung (E. F.); der Schmelz-

punkt wechselt mit der Art des Erhitzens (E. F., SCH., A. 354, 33). Löslich in 10 Tln. heißem Alkohol (E. F., SCH.).  $[\alpha]_D^{25}$ : +15,1° (in 10%iger wäBr. Lösung) (E. F., SCH.). —  $2 C_{12}H_{18}O_4N_2 + 2 HCl + PtCl_4$ . Goldgelbe Platten (E. F., SCH.).

**N-[d-Alanyl]-l-tyrosin**  $C_{12}H_{16}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus N-[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-l-tyrosin (S. 614) in 25%igem wäBrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, B. 41, 2844). — Sechseitige Tafeln (aus Wasser). Bei 202,3° (korr.) aufzuschäumen, hat keinen konstanten Schmelzpunkt; leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Petroläther;  $[\alpha]_D^{25}$ : +43,14° (in Wasser; 0,2084 g Substanz in 10,2418 g Lösung) (A., H.). — MILLONs Reaktion und Xanthoproteinreaktion fallen positiv aus (A., H.). Wird durch Pankreassaft in seine Komponenten gespalten (A., H.). Verhalten gegen Tyrosinase: ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, H. 57, 330.

**Chloracetyl-[d-alanyl]-l-tyrosin**  $C_{14}H_{17}O_5N_2Cl = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Cl$ . B. Aus N-[d-Alanyl]-l-tyrosin in n-Natronlauge und Chloracetylchlorid in Äther unter Kühlung (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, B. 41, 2848). — Amorphes Pulver (aus Alkohol + Äther). Sintert bei 97°. Schmilzt gegen 108° zu einer schaumigen Masse; gegen 166° verschwinden die Bläschen, die entstehenden Öltröpfchen färben sich gegen 210° gelb; gegen 236° tritt völlige Zersetzung ein. Löslich in Alkohol und Aceton. Zeigt die MILLONsche Reaktion.

**Glycyl-[d-alanyl]-l-tyrosin**  $C_{14}H_{19}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(CH_3) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Chloracetyl-[d-alanyl]-l-tyrosin mit 25%igem wäBrigem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, B. 41, 2849). — Amorphes Pulver (aus Wasser + Alkohol). Färbt sich gegen 193°, zersetzt sich gegen 208° (korr.). Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol, Äther, Petroläther, Chloroform.  $[\alpha]_D^{25}$ : -4,83° (in Wasser; 0,2084 g Substanz in 4,6438 g Lösung). Zeigt die MILLONsche Reaktion und die Xanthoproteinreaktion. Gibt mit Phosphorwolframsäure einen im Überschuß des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Die alkal. Lösung färbt sich mit verd. Kupfersulfat-Lösung violettrot.

**N-[l-Leucyl]-l-tyrosin**  $C_{15}H_{22}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$ . B. Aus N-[d- $\alpha$ -Brom-isopropionyl]-l-tyrosin (S. 614) und wäBr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, B. 41, 2847). — Amorphes Pulver (aus Wasser durch Alkohol + Äther). Färbt sich gegen 231° gelb, schmilzt gegen 268,7—269,7° (korr.) unter Zersetzung; ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, sehr wenig in Alkohol, unlöslich in Äther;  $[\alpha]_D^{25}$ : +10,37° (in Wasser; 0,1080 g Substanz in 5,1153 g Lösung) (A., H.). Zeigt die MILLONsche Reaktion und die Xanthoproteinreaktion; mit Phosphorwolframsäure entsteht ein Niederschlag, der sich im Überschuß des Fällungsmittels löst (A., H.). Verhalten gegen Tyrosinase: A., GUGGENHEIM, H. 57, 330.

**N-Leucyl-l-tyrosin**  $C_{15}H_{22}O_5N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (bereitet aus dem möglicherweise halbracemischen N-[ $\alpha$ -Brom-isopropionyl]-l-tyrosin (S. 614), daher vielleicht halbracemische Verbindung). B. Aus N-[ $\alpha$ -Brom-isopropionyl]-l-tyrosin und 25%igem Ammoniak durch 1-stdg. Erhitzen auf 100° neben [N-Leucyl-l-tyrosin]-anhydrid  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot CO \\ \text{CO} \cdot NH \end{smallmatrix} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_2$  (Syst. No. 3636) (E. FISCHER, B. 37, 2498). — Amorphe, schwach sauer reagierende Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol; löst Kupferoxyd mit tiefblauer Farbe und zeigt die MILLONsche Reaktion (E. F.). Wird durch Pankreassaft in Tyrosin und Leucin gespalten (E. F., ABDERHALDEN, H. 46, 64; C. 1905 I, 923).

**N-Benzolsulfonyl-l-tyrosin**  $C_{17}H_{15}O_6NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Aus l-Tyrosin und 1 Mol.-Gew. Benzolsulfochlorid in Gegenwart von Kalilauge (HEDIN, B. 23, 3198).

**O,N-Di- $\beta$ -naphthalinsulfonyl-l-tyrosin**  $C_{25}H_{23}O_7NS_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. der äther. Lösung von überschüssigem  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid auf die alkal. Lösung von l-Tyrosin (E. FISCHER, BERGMILL, B. 36, 2606). — Nadeln oder Blättchen (aus verd. Alkohol). Bildet bei 100—102° ein zähes Öl, wird oberhalb 120° völlig flüssig und schäumt bei 145—150° auf. Sehr wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol. — Ammoniumsalz. Nadeln (aus verd. Ammoniak). —  $NaC_{25}H_{23}O_7NS_2$ . Nadeln (aus verd. Methyalkohol). F: 252—254° (Schäumen). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

**Amid**  $C_{25}H_{24}O_6N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus [l-Tyrosin]-amid mit 4 Mol.-Gew.  $\beta$ -Naphthalinsulfochlorid und n-Natronlauge (KORNYOS, MYLO, B. 41, 4442). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 204° (korr.) (nach vorherigem Sintern). Leicht löslich in Eisessig, sonst schwer löslich.

[O,N-Di- $\beta$ -naphthalinsulfonyl-l-tyrosyl]-dl-leucin  $C_{28}H_{24}O_8N_2S_2 = C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot SO_2 \cdot C_{10}H_7) \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3)_3$  (bereitet aus dl-Leucin, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). B. Durch Umsetzen des aus O,N-Di- $\beta$ -naphthalinsulfonyl-l-tyrosin-natrium und Thionylchlorid entstehenden Chlorids mit dl-Leucin-äthylester in Chloroform und Verseifen des in wenig Alkohol gelösten Produktes mit sehr verd. Natronlauge (E. FISCHER, BERGELL, B. 36, 2606). — Nadeln (aus kaltem Alkohol durch Wasser). Sintert bei 90° und schmilzt unscharf bei 100–105°. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, schwer löslich in Äther, sehr wenig löslich in heißem Wasser. Wird durch Pankreatin nicht gespalten.

### Substitutionsprodukte des l-Tyrosins.

**3.5-Dibrom-l-tyrosin**  $C_9H_8O_3NBr_2 = HO \cdot C_6H_4Br_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. BLUM, VAUBEL, J. pr. [2] 57, 389. — Bromwasserstoffsäures 3.5-Dibrom-l-tyrosin entsteht durch Einw. von Bromdämpfen auf trockenes l-Tyrosin bei gewöhnlicher Temperatur (GORUP-BESANZ, A. 125, 281). Das bromwasserstoffsäure Salz entsteht auch beim Versetzen einer Lösung von l-Tyrosin in Bromwasserstoffsäure mit Bromwasser bis zum Erscheinen eines bleibenden Niederschlags (ALOY, RABAUT, Bl. [4] 3, 392). Man erhält das freie Dibromtyrosin durch Kochen des bromwasserstoffsäuren Salzes mit Wasser (G.-B.). — Krystallisiert aus Wasser mit 2 Mol.  $H_2O$  in Nadeln oder Tafeln. Rhombisch (PFAFF, A. 125, 284). Verliert das Krystallwasser teilweise beim Liegen an der Luft, vollständig bei 120° (G.-B.). Löslich in 218 Tln. Wasser von 16° und in 26 Tln. kochendem Wasser; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren (G.-B.). Gibt in wäßr. Lösung mit Bleiessig und Mercurinitrat weiße Niederschläge (G.-B.). Gibt an Natriumamalgam alles Brom ab, nicht aber an Silberoxyd (G.-B.). Wird von konz. Salpetersäure unter Entwicklung von Brom in eine in goldgelben Blättchen kristallisierende Verbindung übergeführt (G.-B.). Zeigt nicht die MILLONSCHE Reaktion (BLUM, VAUBEL, J. pr. [2] 57, 389; A., R.). —  $Ag_2C_6H_4O_3NBr_2 + H_2O$ . Säulen. Wird von warmer Salpetersäure leicht zerlegt unter Abscheidung von Silberbromid (G.-B.). —  $C_9H_8O_3NBr_2 + HCl + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln (G.-B.). —  $C_9H_8O_3NBr_2 + HBr$ . Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol; wird beim Kochen mit Wasser zersetzt (G.-B.). —  $2 C_9H_8O_3NBr_2 + H_2SO_4$ . Säulen. Löslich in Wasser und Alkohol (G.-B.).

**3.5-Dijod-l-tyrosin**  $C_9H_8O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. die Angaben bei 3.5-Dijod-dl-tyrosin, S. 622. — B. Man versetzt die Lösung von 3–5 g l-Tyrosin in 50–70 ccm n-Kalilauge bei 0° mit 4 At.-Gew. Jod in kleinen Mengen und unter starkem Schütteln (OSWALD, H. 59, 321; vgl. HENZE, H. 51, 66). — Büschelförmig angeordnete Nadeln (aus Wasser oder 70%igem Alkohol). F: 204° (Zers.) (O., H. 59, 323), 213° (korr.) (Zers.) (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 1238, 1991). Löst sich bei 15° in 347 Tln. Wasser (O., H. 59, 323). Nach Kochen mit verd. Alkohol quellen die Krystalle des 3.5-Dijod-l-tyrosins auf; nach längerem Kochen seiner wäßrig-alkoholischen Lösung scheidet es sich gelatinös ab (H., H. 51, 70; O., H. 59, 324).  $[\alpha]_D^{25} + 2,27^\circ$  (in 25%igem wäßr. Ammoniak; 0,2270 g in 5,0320 g Lösung);  $[\alpha]_D^{25} + 2,89^\circ$  (in 4%iger Salzsäure; 0,2456 g in 5,0794 g Lösung) (A., G., B. 41, 1238). — Beim Erhitzen mit Wasser wird etwas Jod abgespalten (H., H. 51, 68; O., H. 59, 323). Durch konz. Salpetersäure oder durch salpetrige Säure wird aus 3.5-Dijod-l-tyrosin Jod in Freiheit gesetzt (O., H. 59, 323). Durch Einw. von Trypsin werden große Mengen Jod als Jodwasserstoff abgespalten (O., H. 62, 432). Über Abspaltung von Jod aus 3.5-Dijod-tyrosin im tierischen Organismus vgl. A., SLAVU, H. 61, 408; O., H. 62, 399.

**3.5-Dijod-[l-tyrosin]-methylester**  $C_{10}H_{11}O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut-methylalkoholische Suspension von 3.5-Dijod-l-tyrosin (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 1239, 1991). — Plättchen (aus Alkohol). Beginnt beim schnellen Erhitzen sich bei 186,5° zu bräunen, zersetzt sich gegen 192° (korr.). Unlöslich in Äther, Benzol, sehr wenig löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, leicht löslich in Eisessig. —  $C_{10}H_{11}O_3NI_2 + HCl$ . Nadeln (aus Methylalkohol + Äther). Beginnt bei 207,9° sich zu bräunen, zersetzt sich gegen 210,9° (korr.). Löslich in Wasser und Alkohol.

**N-Chloracetyl-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{11}H_{10}O_4NClI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2H$ . B. Aus dem entsprechenden Methylester (S. 620) durch Verseifung mit n-Natronlauge (A., G., B. 41, 1240, 1991). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Zersetzt sich gegen 221° (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Aceton, sehr wenig in heißem Wasser.

**N-Jodacetyl-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{11}H_{10}O_4NI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2I) \cdot CO_2H$ . B. Man verseift den N-Jodacetyl-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) mit n-Natronlauge

und schüttelt die erhaltene Lösung zunächst mit einer Lösung von Jod in Chloroform und dann einer solchen von Jod in n-Natronlauge (A., G., B. 41, 2854). — Prismatische Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Bräunt sich bei 190° und zersetzt sich bei 209° (korr.). — Gibt mit wäbr. Ammoniak N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin (s. u.).

**N-Chloracetyl-3.5-dijod-[l-tyrosin]-methylester**  $C_{13}H_{12}O_4NCl_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 3.5-Dijod-[l-tyrosin]-methylester und Chloracetylchlorid im Chloroform (A., G., B. 41, 1240, 1991). — Prismatische Nadeln (aus Benzol). F: 149° (korr.). Leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich löslich in Chloroform und Alkohol, unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther.

**N-[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{13}H_{12}O_4NBrI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHBr \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Aus N-[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) durch abwechselnde Behandlung mit n-Natronlauge und mit Jod in Chloroform (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, B. 41, 2845). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Schmilzt bei raschem Erhitzen bei 217,5° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Aceton, Essigester, Alkohol, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther.

**N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{13}H_{12}O_4NI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CHI \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (aus dem möglicherweise halbracemischen N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) bereitet, daher vielleicht halbracemische Verbindung). B. Aus N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-[l-tyrosin]-äthylester (S. 614) durch Verseifung und nachfolgende Jodierung in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 2856). — Nadeln (aus Alkohol + Wasser). Bräunt sich bei 190°; F: 210,5° (korr.) (Zers.); schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Aceton (A., G.). — Gibt mit Ammoniak N-Alanyl-3.5-dijod-l-tyrosin (s. u.) (A., G.). Zur Abspaltung von Jod aus N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin im tierischen Organismus vgl. A., SLAVU, H. 61, 410.

**N-Palmitoyl-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{25}H_{39}O_4NI_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot [CH_2]_{14} \cdot CH_3$ . Zur Abspaltung von Jod im Organismus vgl. ABDERHALDEN, SLAVU, H. 61, 412.

**N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{11}H_{12}O_4N_2I_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus N-Glycyl-l-tyrosin (S. 616) durch Schütteln mit Jod in alkal. Lösung (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 1241, 1991). Aus N-Chloracetyl-3.5-dijod-l-tyrosin (S. 619) mit 25%igem wäbrigem Ammoniak bei 35° (A., G., B. 41, 1241). Aus N-Jodacetyl-3.5-dijod-l-tyrosin mit 15%igem wäbr. Ammoniak bei 37° (A., G., B. 41, 3855). — Krystallines Pulver. Zersetzt sich bei 232° (korr.); sehr schwer löslich in indifferenten Lösungsmitteln, leicht löslich in Eisessig, verd. Alkalien und Säuren; die Lösung in 25%iger Schwefelsäure scheidet allmählich blaue Flocken ab (A., G., B. 41, 1241, 1242).  $[\alpha]_D^{25} + 52,69^\circ$  (in 25%igem wäbr. Ammoniak; 0,2454 g in 4,8424 g Lösung) (A., G., B. 41, 1242). Zur Abspaltung von Jod aus N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin im tierischen Organismus: A., SLAVU, H. 61, 409.

**Methylester**  $C_{13}H_{14}O_4N_2I_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine absolut methylalkoholische Suspension von N-Glycyl-3.5-dijod-l-tyrosin (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 1242, 1991). — Flockiger Niederschlag. Beginnt gegen 85,5° zu sintern, zersetzt sich gegen 130° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Wird durch siedendes Wasser oder kalte Alkalien verseift. —  $C_{13}H_{14}O_4N_2I_2 + HCl$ . Nadeln. Beginnt gegen 166,5° sich zu bräunen, zersetzt sich gegen 185° (korr.).

**N-[d-Alanyl]-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{15}H_{14}O_4N_3I_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ . B. Aus N-[d- $\alpha$ -Brom-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin (s. o.) mit wäbr. Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, HIRSZOWSKI, B. 41, 2845). — Blättchen (aus wäbr. Ammoniak). Färbt sich gegen 188° gelb, wird bei 205° braun und schmilzt gegen 231,5° (korr.) (Zers.). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Aceton, Äther, Benzol; sehr wenig löslich in Natronlauge, löslich in Ammoniak.  $[\alpha]_D^{25} + 62,88^\circ$  (in 25%igem Ammoniak; 0,3276 g in 4,1270 g Lösung). Zeigt die Xanthoproteinreaktion.

**N-Alanyl-3.5-dijod-l-tyrosin**  $C_{13}H_{14}O_4N_3I_2 = HO \cdot C_6H_4I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$  (bereitet aus dem möglicherweise halbracemischen N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin (s. o.) daher vielleicht halbracemische Verbindung). B. Aus N-[ $\alpha$ -Jod-propionyl]-3.5-dijod-l-tyrosin mit 25%igem Ammoniak bei 37° (ABDERHALDEN, GUGGENHEIM, B. 41, 2856). — Konnte nicht krystallinisch erhalten werden. F: 217–219°.  $[\alpha]_D^{25} + 47,23^\circ$  (in 25%igem Ammoniak; 0,2508 g in 3,8714 g Lösung).

**3-Nitro-l-tyrosin**  $C_9H_9O_5N_3 = HO \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. JOHNSON, KOHMAN, *Am. Soc.* 37 [1915], 1872. — B. Das Nitrat entsteht (wahrscheinlich neben geringen Mengen des Nitrats des 2-Nitro-l-tyrosins, vgl. J., K., *Am. Soc.* 37, 1870, 1880) beim Auflösen von l-Tyrosin in wäbr. Salpetersäure (STRECKER, A. 78, 74;



STÄDELER, A. 116, 78). — *Darst.* Man übergießt 1 Tl. l-Tyrosin mit 4 Tln. Wasser und setzt allmählich 4 Tle. Salpetersäure (D: 1,3) hinzu; nach 12-stdg. Stehen in der Kälte werden die Krystalle des auskrystallisierenden salpetersauren Salzes abfiltriert, in Wasser gelöst und mit so viel Ammoniak versetzt, als ohne Rötung aufgenommen wird (STÄDELER, A. 116, 77, 78). — Blaßgelbe Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem, unlöslich in Alkohol und Äther (STÄ.). Leicht löslich in Alkalien mit roter Farbe; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (STÄ.). Zur Einw. von Salpetersäure auf 3-Nitro-l-tyrosin vgl. STÄ., A. 116, 82; THUDICHUM, WANKLYN, *Soc.* 22, 286; *Z.* 1869, 669; J., K., *Am. Soc.* 37 [1915], 2164. —  $\text{Ag}_3\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Wird beim Füllen von Silbernitratlösung mit ammoniakalischer 3-Nitro-l-tyrosin-Lösung als voluminöser orangefarbener Niederschlag erhalten, der bald zu einem körnigen tiefroten Pulver zusammenfällt (STÄ.). —  $\text{Ba}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3)_2$  (bei 100°). Blutrote amorphe Masse (STÄ.). —  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 + \text{HCl} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Citronengelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (STÄ.). —  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 + \text{HNO}_3$ . Citronengelbe Nadeln. Löslich in 5 Tln. kalten Wassers; wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salpetersäure gefällt (STÄ.). —  $2\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ . Gelbe Nadeln und Körner (STÄ.).

c) *Inaktive  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure, dl-Tyrosin*  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Eintröpfeln einer wäßr. Lösung von etwas über 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit in die auf 0° bis -2° abgekühlte schwefelsäure Lösung von  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-alanin (S. 507) und Kochen der Flüssigkeit (ERLENMEYER sen., *LIPP*, A. 219, 174). N-Benzoyl-dl-tyrosin (S. 622) entsteht durch Reduktion von  $\alpha$ -Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure ( $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 956) in wäßr. Suspension mit Natriumamalgam; zur Überführung in dl-Tyrosin kocht man das N-Benzoyl-dl-tyrosin 4 Stdn. mit der 60-fachen Menge 20%iger Salzsäure (E. FISCHER, B. 32, 3639, 3640; vgl. ERLENMEYER jun., HALSEY, B. 30, 2981; A. 307, 141, 142). Man erhitzt  $\alpha$ -Benzimino- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure mit konz. Ammoniak im Druckrohr auf 100°, filtriert, dampft die Lösung ein und zersetzt den Rückstand mit Salzsäure im Druckrohr (E. jun., H., A. 307, 145). Beim Erhitzen von Conglutin (Syst. No. 4812) mit Barytwasser auf 150° bis 160° (SCHULZE, BOSSHARD, B. 17, 1610; H. 9, 108). Beim Kochen von Seide mit Natronlauge oder Barytwasser (ABDERHALDEN, MEDIGRECEANT, PINCUSOHN, H. 61, 208). — Blättchen bezw. kurze, häufig sternförmig gruppierte Nadeln. Zersetzt sich bei langsamem Erhitzen zwischen 290° und 295°, bei raschem Erhitzen zwischen 316° und 320° (korr.) (E. F.). 1 Tl. löst sich bei 20° in 2454 Tln. Wasser und bei 100° in 154 Tln. Wasser (E. sen., L.). Fast unlöslich in kaltem, sehr wenig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Äther; ziemlich leicht löslich in Ammoniak und Alkalien (E. sen., L.). Das Hydrochlorid ist in konz. Salzsäure schwerer löslich als die Hydrochloride der aktiven Formen (E. F.). — Gibt man zu einer Lösung von 3 g dl-Tyrosin in ca. 50 ccm Wasser, das 2 g Kaliumhydroxyd enthält, ca. 7 g Jod in Jodkaliumlösung, bis die Lösung eine deutliche Jodfärbung zeigt, so erhält man 3,5-Dijod-dl-tyrosin (Jodgorgosäure, S. 622) (HENZE, H. 51, 67; vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am.* 33, 368; *Wh.*, *Am.* 38, 356; *Wh.*, *JOHNS*, *Am.* 43 [1910], 11). — dl-Tyrosin wird durch Tyrosinase vollständig in melaninartige Produkte übergeführt (BERTRAND, ROSENBLATT, *C. r.* 146, 305; *Bl.* [4] 3, 395). Das nach Verfütterung von dl-Tyrosin an Kaninchen im Harn aufgefundenen Tyrosin besteht zu ca.  $\frac{1}{4}$  aus der dl-Form, zu ca.  $\frac{3}{4}$  aus der d-Form (WOHLGEMUTH, B. 38, 2064). —  $\text{Cu}(\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N})_2$ . Dunkelblaue Nadeln. 1 Tl. löst sich in 1291 Tln. Wasser bei 21°; leichter löslich in heißem Wasser unter teilweiser Zersetzung, unlöslich in Alkohol (E. sen., L., A. 219, 177). —  $\text{AgC}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$ . Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, etwas leichter in siedendem Wasser, leicht in Salpetersäure und Ammoniak (E. sen., L.). —  $\text{AgC}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Verliert das Krystallwasser erst bei 130° unter Dunkelfärbung (E. sen., L.). —  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{N} + \text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Wird durch Wasser unter Abscheidung von Tyrosin zersetzt (E. sen., L., A. 307, 175).

Chloracetyl-dl-tyrosyl-glycin  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_5\text{N}_2\text{Cl} = \text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus N-[Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycin-äthylester (s. u.) und kalter verdünnter Natronlauge (E. FISCHER, C. 1908 II, 314; B. 41, 2865). — Platten (aus Wasser). F: 188—190° (korr.) (Zers.). Leicht löslich in Methylalkohol, löslich in Alkohol, sehr wenig löslich in Essigester, Chloroform, Toluol, fast unlöslich in Äther.

[N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycin-äthylester  $\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_7\text{N}_2\text{Cl} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}) \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ . B. Man behandelt N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin (S. 614) mit Acetylchlorid und  $\text{PCl}_5$  und setzt das erhaltene Säurechlorid in Äther oder Chloroform mit Glycinäthylester (Bd. IV, S. 340) um (E. FISCHER, C. 1908 II, 314; B. 41, 2864). — Nadeln (aus Alkohol oder Benzol), Spieße (aus Wasser). Beginnt gegen 125° zu sintern; F: 130° (korr.). Leicht löslich in Essigester, Chloroform, Aceton und heißem Alkohol, löslich in Benzol, sehr wenig löslich in Äther und Wasser, fast unlöslich in Petroläther, unlöslich in Soda. Zeigt weder in alkoholischer, noch in Chloroform-Lösung eine Drehung des polarisierten Lichtes.



[N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycyl-[d-alanin]-methylester  $C_{15}H_{22}O_8N_2Cl = CH_3 \cdot O_2C \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2Cl) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$  (bereitet aus dem Methylester des Glycyl-d-alanins, daher möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Man führt den salzsauren Methylester des Glycyl-d-alanins (Bd. IV, S. 385) mit der berechneten Menge Natriummethylatlösung in den freien Ester über und setzt diesen in Chloroformlösung mit N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosylchlorid (hergestellt aus N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-l-tyrosin, Acetylchlorid und  $PCl_5$ ; vgl. den vorbergehenden Artikel) um (E. FISCHER, *B.* 41, 2868). — Gelbstichige Prismen (aus Methylalkohol durch Wasser). Sintert gegen  $200^\circ$ , schmilzt gegen  $208^\circ$  (korr.). Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Methylalkohol, Alkohol, Aceton, sehr leicht in Chloroform. Wird von verd. Natronlauge verseift.

*N*-Benzoyl-dl-tyrosin  $C_{15}H_{15}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Reduktion von  $\alpha$ -Benzimino-4-oxy-hydrozimtsäure ( $\alpha$ -Benzamino-4-oxy-zimtsäure) (Bd. X, S. 956) in wäbr. Suspension mit Natriumamalgam; man kocht das Reaktionsprodukt mit 33%iger Natronlauge, behufs Zerstörung der nicht reduzierten Säure (E. FISCHER, *B.* 32, 3639; vgl. ERLÉNMEYER jun., HALSEY, *A.* 307, 141). — Nadeln (aus Eisessig oder 100 Tln. siedendem Wasser). *F.*:  $195-197^\circ$  (korr.) (E. F.). Sehr wenig löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser und Alkohol, schwer in Äther (E. jun., H.). Wird durch Brucin oder Cinchonin in seine optischen Komponenten gespalten (E. F.). Zerfällt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $150^\circ$  in dl-Tyrosin und Benzoesäure (E. jun., H.; E. F.).

$\alpha$ -Ureido- $\beta$ -[4-oxy-phenyl]-propionsäure  $C_{10}H_{12}O_4N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H$  von fraglichem optischen Verhalten vgl. S. 615.

Glycyl-dl-tyrosyl-glycin  $C_{13}H_{17}O_5N_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Aus Chloracetyl-dl-tyrosyl-glycin (S. 621) und 25%igem wäbr. Ammoniak bei  $25^\circ$  (E. FISCHER, *C.* 1908 II, 314; *B.* 41, 2866). — Wetzsteinähnliche Krystalle (aus Wasser und absol. Alkohol). Färbt sich gegen  $205^\circ$  gelb und zersetzt sich gegen  $221^\circ$  (korr.) unter Gasentwicklung und Braunfärbung. Gibt in verdünnter schwefelsaurer Lösung mit Phosphorwolframsäure einen Niederschlag, der sich in der Wärme ziemlich leicht löst. Die wäbr. Lösung zeigt die MILLONsche Reaktion.

Glycyl-dl-tyrosyl-glycyl-d-alanin  $C_{18}H_{22}O_6N_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot NH_2) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH(CH_3) \cdot CO_2H$  (möglicherweise halbracemische Verbindung). *B.* Man verseift [N-Chloracetyl-O-carbomethoxy-dl-tyrosyl]-glycyl-[d-alanin]-methylester (s. o.) mit kalter verdünnter Natronlauge und setzt das Verseifungsprodukt mit 25%igem Ammoniak bei  $25^\circ$  um (E. FISCHER, *B.* 41, 2869). — Amorphes gelbliches Pulver (aus Wasser + Alkohol). Bläht sich zwischen  $180^\circ$  und  $190^\circ$  auf, färbt sich gelb, wird gegen  $225^\circ$  (korr.) braun und verkohlt. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, sehr wenig in anderen organischen Lösungsmitteln. Gibt starke Biuret-färbung. Färbt sich mit MILLONs Reagens dunkelrot. Wird in konz. wäbr. Lösung durch gesättigte Ammoniumsulfatlösung gefällt. Die schwefelsaure Lösung wird durch Phosphorwolframsäure gefällt.

3.5-Dijod-dl-tyrosin, Jodgorgosäure  $C_9H_9O_3NI_2 = HO \cdot C_6H_3I_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. WHEELER, JAMIESON, *Am.* 33, 367; WH., *Am.* 38, 356<sup>1)</sup>; HENZE, *H.* 51, 67. — *B.* Beim Erhitzen des Achsenskelettes von Gorgonia Cavollini mit heiß gesättigtem Barytwasser auf  $100^\circ$  (DRECHSEL, *Z. B.* 33, 99; *J. Th.* 1896, 574; HENZE, *H.* 38, 71). — *Darst.* Man versetzt eine Lösung von 3 g dl-Tyrosin in 50 ccm Wasser, das 2 g Kaliumhydroxyd enthält, tropfenweise mit ca. 7 g Jod in Jodkaliumlösung unter kräftigem Schütteln, bis bleibende Jodfärbung auftritt (H., *H.* 51, 67). — Wetzsteinförmige Krystalle (aus 70%ig. Alkohol), rechtwinklige Platten (aus Wasser) (OSWALD, *H.* 59, 324). Schmilzt wenig unterhalb  $200^\circ$  unscharf unter Zersetzung (H., *H.* 51, 69). 1 Tl. löst sich bei  $15^\circ$  in 2164 Tln. Wasser (O., *H.* 59, 324). Kann mit Wasser längere Zeit ohne Jodabspaltung gekocht werden (H., *H.* 51, 68; vgl. auch WH., *Am.* 38, 357; OS., *H.* 59, 324). Beim Abkühlen der alkoh. Lösung tritt keine Gallertbildung ein (O., *H.* 59, 324; vgl. auch WH., *Am.* 38, 357). Geht beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in Tyrosin über (H., *H.* 51, 69). Ist durch Phosphorwolframsäure fällbar (H., *H.* 51, 69). Gibt die Xanthoproteinreaktion (H., *H.* 38, 73). Zeigt die MILLONsche Reaktion nicht (H., *H.* 38, 74; 51, 69). Zur Abspaltung von Jod aus 3.5-Dijod-dl-tyrosin im tierischen Organismus vgl. O., *H.* 62, 403. —  $Ag_2C_6H_3O_3NI_2$  (H., *H.* 51, 69).

### 3. $\alpha$ -Diamino-hydro-p-cumarsäure, 3-Amino-tyrosin.

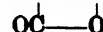
$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3-amino-4-oxy-phenyl]-propionsäure, 3. $\alpha$ -Diamino-hydro-p-cumarsäure, 3-Amino-tyrosin  $C_9H_{11}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . Links-

<sup>1)</sup> Die Stellung der Jodatome im Dijodtyrosin wurde nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] von WHEELER, JOHNS, *Am.* 43, 11 bestätigt.

drehende Form, 3-Amino-1-tyrosin<sup>1)</sup>. B. Durch Behandeln des 3-Nitro-1-tyrosins (S. 620) mit Zinn und verd. Salzsäure (BEYER, *Ar.* 180, 48; *Z.* 1867, 437). — Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, schwer in heißem Alkohol (B.). —  $C_9H_{11}O_5N_2 + 2HCl + H_2O$ . Nadeln. Färbt sich in wäßr. Lösung rasch braunviolett; leicht löslich in Alkohol (B.). —  $C_9H_{11}O_5N_2 + H_2SO_4$ . Krystalle (B.). —  $C_9H_{11}O_5N_2 + 2H_2SO_4$ . Warzen; leicht löslich in Wasser (B.). —  $2C_9H_{11}O_5N_2 + 2H_2SO_4 + ZnSO_4$ . Krystalle (B.).

4. *Aminoderivate der  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure*  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 248).

*$\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-hydracrylsäure,  $\beta$ -Phenyl-serin,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -milchsäure*  $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ <sup>2)</sup>. B. Man versetzt eine Lösung von 37 g Glycin (Bd. IV, S. 333) in 200 ccm Wasser mit 106 g Benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und einer Lösung von 60 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser; nach mehrstündigem Stehen befreit man das Reaktionsprodukt durch Pressen von der Mutterlauge und kocht es mehrmals mit Alkohol aus: es verbleibt  $\alpha$ -[benzalamino]- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsaures Natrium; man löst dieses in möglichst wenig Wasser, versetzt mit Essigsäure und gibt Äther hinzu; die äther. Schicht nimmt den abgespaltenen Benzaldehyd auf; der in die wäßr. Lösung übergehende Teil des Äthers bewirkt die Ausfällung der  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* 284, 41, 45). — Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser durch absol. Alkohol) (E. jun., F.). Zersetzt sich bei 196° (E. jun., *A.* 307, 85). Schwer löslich in Alkohol und Äther (E. jun., F.); 1 Tl. löst sich in 38 Tln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur (E. jun., *A.* 307, 85). — Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht 2-Methyl-4-benzal-oxazonol-(5)



(Syst. No. 4280) (E. jun., F.; vgl. E. jun., *A.* 337, 266). — Geht nach subcutaner Injektion bei Katzen in Hippursäure über (DAKIN, *C.* 1909 II, 641). —  $Cu(C_9H_{10}O_3N)_2$ . Tiefviolett (E. jun., F.). 1 Tl. löst sich in 2108 Tln. Wasser (E. jun., *A.* 307, 86).

*$\alpha$ -Alkylamino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure*  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH \cdot R) \cdot CO_2H$  bzw.  *$\alpha$ -Dialkylamino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure*  $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH[N(R)_2] \cdot CO_2H$ . Verbindungen, die von FOURNEAU, *Bl.* [4] 1, 550–558 unter dieser Formulierung beschrieben worden sind, sind nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] von OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398 als Derivate der  $\beta$ -Amino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure erkannt worden und sind bei dieser unter No. 5 (s. u.) eingeordnet.

*$\alpha$ -Benzalamino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\alpha$ -Benzalamino- $\beta$ -phenyl- $\beta$ -milchsäure*  $C_{16}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Das Natriumsalz scheidet sich aus bei mehrstündigem Stehen eines Gemisches aus 37 g Glycin (Bd. IV, S. 333), gelöst in 200 ccm Wasser, 106 g Benzaldehyd, 100 ccm Alkohol und 50 g Natriumhydroxyd, gelöst in 200 ccm Wasser; der abgepreßte Niederschlag wird mit warmem Alkohol ausgezogen (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* 284, 41). —  $NaC_{16}H_{17}O_3N$ . Krystalle. Beim Erwärmen mit Wasser entweicht Benzaldehyd.

*$\alpha$ -Benzalamino- $\beta$ -acetoxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure*  $C_{16}H_{17}O_4N = C_6H_5 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(N : CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Beim Übergießen von  $\alpha$ -benzalamino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsaurem Natrium (s. o.) mit Essigsäureanhydrid; man fällt die klar abgegebene Lösung durch Wasser (ERLENMEYER jun., FRÜSTÜCK, *A.* 284, 43). — Krystalle (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt unter geringer Zersetzung bei 169–170°. —  $NaC_{16}H_{17}O_4N$ . Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich.

5. *Aminoderivate der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure*  $C_9H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 256).

*$\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-amino-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -[4-Amino-phenyl]-milchsäure*  $C_9H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Behandeln des Nitrats der inakt.  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -[4-nitro-phenyl]-propionsäure (Bd. X, S. 257) mit Zinn und Salzsäure (ERLENMEYER sen., LIFF, *A.* 219, 231). — Nadeln (aus 93%igem Alkohol). Hält nach dem Trocknen über Schwefelsäure noch  $\frac{1}{2} H_2O$ . Schmilzt unter Zersetzung bei 188–189°. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $C_9H_{11}O_3N + HCl$ . Krystallinische Masse. Leicht und unzersetzt löslich in Wasser und Alkohol.

<sup>1)</sup> Zur Konstitution und zum optischen Verhalten vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] JOHNSON, KOHMANN, *Am. Soc.* 37, 1868, 1872; WASER, LEWANDOWSKI, *Helv. Chim. Acta* 4, 659.

<sup>2)</sup> Vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] die Arbeiten von FORSTER, RAO, *Soc.* 1926, 1943 und von OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

**$\beta$ -Amino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Amino- $\beta$ -phenyl-milchsäure,  $\beta$ -Phenyl-isoserin**  $C_9H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H^1$ ). *B.* Durch Einw. von Ammoniak auf das Natriumsalz der Phenylglycidsäure  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2576) (ERLEN-  
[O])

MEYER jun., *A.* 271, 155; *B.* 39, 792). — Zersetzt sich bei 220–221°.

**$\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-methylamid,  $\beta$ -Methylamino- $\beta$ -phenyl-milchsäure-methylamid**  $C_{11}H_{15}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3^2$ ). *B.* Aus dem (nicht näher beschriebenen) Äthylester der inakt.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 250) und überschüssigem Methylamin in Benzol (FOURNEAU, *Bl.* [4] 1, 557). — Nadeln (aus Aceton). *F.*: 153°. Unlöslich in Petroläther, sehr wenig löslich in Benzol, leicht in heißem Aceton, heißem Alkohol und Chloroform. — Liefert mit Methyljodid in Methylalkohol eine Verbindung vom Schmelzpunkt 205° (Zers.). —  $C_{11}H_{15}O_3N_2 + HCl + H_2O$ . Krystalle (aus Alkohol). Erweicht bei 192°, schmilzt gegen 215° unter Zersetzung. Löslich in Wasser.

**$\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Dimethylamino- $\beta$ -phenyl-milchsäure**  $C_{11}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CO_2H^2$ ). *B.* Durch 24-stdg. Erhitzen von 42 g inakt.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (Bd. X, S. 250) mit 150 ccm einer 25%igen Dimethylamin-Lösung in Benzol (*F.*, *Bl.* [4] 1, 550). — Würfel mit 1  $H_2O$  (aus 90%igem Alkohol). Beginnt bei 145° zu schmelzen, wird bei 150° unter Gasentwicklung wieder fest und zersetzt sich dann bei 205° völlig. Unlöslich in Chloroform und Aceton, schwer löslich in Alkohol, ziemlich in Wasser. Reagiert gegen Lackmus neutral. — Natriumsalz. Nadeln (aus absol. Alkohol). *F.*: 144°. —  $CuC_{11}H_{15}O_3N + H_2O$ . Hellblaue Blättchen. Geht unterhalb 100° oder durch längeres Kochen der wäßr. Lösung in das unlösliche dunkelblaue wasserfreie Salz über.

**Methylester**  $C_{11}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3^2$ ). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (s. o.) und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (*F.*, *Bl.* [4] 1, 551). —  $C_{11}H_{17}O_3N + HCl$ . Nadeln (aus Aceton + absol. Alkohol). *F.*: 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**Äthylester**  $C_{13}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5^2$ ). *B.* Das Hydrochlorid entsteht aus  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure und Äthylalkohol durch Chlorwasserstoff; man zersetzt das Hydrochlorid durch Silberoxyd (*F.*, *Bl.* [4] 1, 552). — Flüssigkeit. *Kp.*: 170–171°. —  $C_{13}H_{19}O_3N + HCl$ . Nadeln. *F.*: 197°. —  $C_{13}H_{19}O_3N + HCl + AuCl_3$ . Dunkelgelbe Blättchen (aus siedendem Wasser). *F.*: 162°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroplatinat. Zersetzt sich bei 203°, ohne zu schmelzen. Ziemlich löslich in Wasser.

**$\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -benzoyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester**  $C_{20}H_{23}O_4N = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5^2$ ). *B.* Aus dem Hydrochlorid des  $\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylesters und Benzoylchlorid in Gegenwart von Natriumdicarbonat (*F.*, *Bl.* [4] 1, 552). —  $C_{20}H_{23}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol + Äther). *F.*: 172° bis 173°. Löslich in Alkohol, schwer löslich in Aceton und Wasser. — Zeigt anästhesierende Wirkung.

**$\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-dimethylamid,  $\beta$ -[Dimethylamino]- $\beta$ -phenyl-milchsäure-dimethylamid**  $C_{13}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2^2$ ). *B.* Durch Einw. von überschüssigem Dimethylamin, gelöst in Benzol, auf den (nicht näher beschriebenen) inakt.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester (*F.*, *Bl.* [4] 1, 553, 556). Durch Einw. von Dimethylamin auf inakt.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-dimethylamid (Bd. X, S. 251) im Druckrohr bei 130° (*F.*). Durch Einw. von Dimethylamin auf den Phenylglycidsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2576) (*F.*).  
[O]

— Nadeln (aus Wasser). *F.*: 148°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Äther und Wasser. Bläut Lackmuspapier. —  $C_{13}H_{20}O_3N_2 + HCl$ . Prismatische Krystalle (aus Alkohol + Äther). *F.*: 210°. —  $C_{13}H_{20}O_3N_2 + HCl + AuCl_3$ . Kanariengelbe Krystalle (aus verd. Alkohol). *F.*: 81°. Zersetzt sich oberhalb 110°. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol. — Chloroplatinat. Orangerote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 118°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

**$\beta$ -Dimethylamino- $\alpha$ -benzoyloxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-dimethylamid**  $C_{20}H_{24}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH[N(CH_3)_2] \cdot CH(O \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2^2$ ). *B.* Aus  $\beta$ -Dimethyl-

<sup>1)</sup> Vgl. nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] die Arbeiten von FORSTER, *RAO*, *Soc.* 1926, 1943 und von OSTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KNOOP, *B.* 52, 2266 und von OSTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

amino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-dimethylamid und Benzoylchlorid in Gegenwart von Pyridin (F., *Bt.* [4] 1, 555). — Tafeln (aus Aceton). F: 156°. Unlöslich in Wasser, löslich in Chloroform und siedendem Alkohol. — Hydrochlorid. Krystallbüschel von bitterem Geschmack und stark saurer Reaktion. F: 200° (Zers.). — Chloroplatinat. Hellrote Blättchen. F: 180°.

$\beta$ -Diäthylamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-diäthylamid,  $\beta$ -Diäthylamino- $\beta$ -phenyl-milchsäure-diäthylamid  $C_{17}H_{25}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH[N(C_2H_5)_2] \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2$ . <sup>1)</sup> B. Aus dem (nicht näher beschriebenen) inakt.  $\alpha$ -Chlor- $\beta$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-äthylester und überschüssigem Diäthylamin in Benzollösung (F., *Bt.* [4] 1, 557). — Nadeln (aus Äther + Petroläther). F: 92–93°.

$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -Anilino- $\beta$ -phenyl-milchsäure  $C_{15}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Vgl. hierzu: ERLÉNMEYER jun., *B.* 39, 793; FORSTER, RAO, *Soc.* 1926, 1946; OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

$\beta$ -p-Phenetidino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure,  $\beta$ -p-Phenetidino- $\beta$ -phenyl-milchsäure  $C_{17}H_{19}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . Vgl. hierzu ERLÉNMEYER jun., *B.* 39, 793; FORSTER, RAO, *Soc.* 1926, 1946; OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -Anilino- $\beta$ -[2-nitro-phenyl]-milchsäure  $C_{15}H_{13}O_3N_2 = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$ . B. Man tröpfelt 0,4 g Anilin unter Umrühren in eine Lösung von 1 g [2-Nitro-phenyl]-glycidssäure  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot CH \cdot CO_2H$  (Syst. No. 2576) in verd. Sodalösung ein und läßt 24 Stdn. lang

stehen (EINHORN, GERNSHEIM, *A.* 284, 139). — Nadeln (aus Wasser). F: 127°. Schwer löslich in Alkohol und Äther, leicht in warmem Alkohol und warmem Wasser, unlöslich in Chloroform, Benzol und Ligroin.

6. *Aminoderivat einer 2-Oxy- $\alpha,\alpha$ -dimethyl-benzoesäure*  $C_9H_{10}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot CO_2H$ .

2-Oxy- $\alpha,\alpha$ -bis-chloracetaminomethyl-benzoesäure  $C_{12}H_{14}O_2N_2Cl_2 = (CH_2Cl \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2)_2C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5,7 g Salicylsäure und 10 g N-Methylol-chloracetamid (Bd. II, S. 200) in 30 g konz. Schwefelsäure (EINHORN, D. R. P. 156398; *C.* 1905 I, 55; EINHORN, MAURMAYER, *A.* 343, 298). — Weiße Nadeln (aus Wasser). F: 196–197°. Sehr leicht löslich in Alkohol, sehr wenig in Wasser. Eisenchlorid färbt die Lösung violett.

#### 4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{10}H_{11}O_2$ .

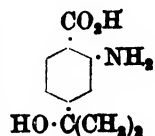
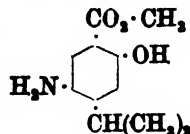
1. *Aminoderivate der 2-Oxy-4-isopropyl-benzoesäure*  $C_{10}H_{11}O_2 = HO \cdot C_6H_4[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 271).

5-Amino-2-oxy-4-isopropyl-benzoesäure-methylester, 5-Amino-2-oxy-cuminsäure-methylester<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 3-Nitro-cuminsäure-methylester (Bd. IX, S. 550) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, *B.* 27, 1935). — Nadeln (aus Ligroin). F: 75–76°.

5-Amino-2-oxy-4-isopropyl-benzoesäure-äthylester, 5-Amino-2-oxy-cuminsäure-äthylester  $C_{13}H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4(OH)[CH(CH_3)_2] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Analog der vorangehenden Verbindung (G., *B.* 27, 1935). — Blätter (aus Ligroin). F: 61°.

2. *Aminoderivate der 4-[ $\alpha$ -Oxy-isopropyl]-benzoesäure*  $C_{10}H_{11}O_2 = HO \cdot C(CH_3)_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 272).

2-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure, 2-Amino-4<sup>1</sup>-oxy-cuminsäure<sup>2)</sup>  $C_{10}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 2-Nitro-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 273) in überschüssigem Ammoniak mit Ferrosulfatlösung; man säuert die filtrierte Lösung mit Essigsäure schwach an und zieht 15–20 mal mit Äther aus (WIDMAN, *B.* 19, 271). — Prismen (aus Äther). F: 158°. Die äther. Lösung fluoresciert blau. — Wird durch Erwärmen mit verd. Salzsäure in 2-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure (S. 528) umgewandelt.

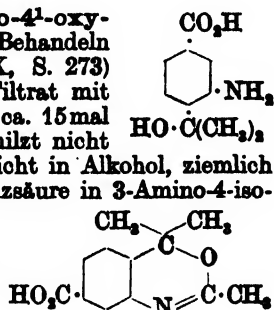


<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von KNOOP, *B.* 52, 2266 und von OESTERLIN, *C.* 1929 II, 1398.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „Cuminsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

**2-Acetamino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure**  $C_{12}H_{14}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$ . B. Beim Kochen von 2-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (W., B. 19, 272). — Tafeln (aus 50%iger Essigsäure). F: 174°. Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, unlöslich in kochendem Benzol.

**3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure, 3-Amino-4<sup>1</sup>-oxy-cuminsäure<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_{12}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln einer Lösung von 3-Nitro-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 273) in überschüssigem Ammoniak mit Ferrosulfat; man säuert das Filtrat mit Essigsäure an und extrahiert das stets essigsauer gehaltene Filtrat ca. 15 mal mit Äther (WIDMAN, B. 16, 2571). — Prismen (aus Äther). Schmilzt nicht bis 270°; fast unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol, ziemlich leicht in Wasser (W., B. 16, 2571). — Geht beim Kochen mit Salzsäure in 3-Amino-4-isopropenyl-benzoesäure (S. 528) über (W., B. 16, 2573). Liefert mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid in der Kälte 3-Acetamino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure (W., B. 16, 2572). Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid entsteht Methylcumazonsäure (s. nebenstehende Formel; Syst. No. 4308) (W., B. 16, 2576).



**3-Acetamino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure**  $C_{12}H_{14}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$ . B. Beim Verreiben von 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (W., B. 16, 2572). — Krystallpulver (aus Alkohol). Schmilzt nicht bis 280°; sehr schwer löslich in kochendem Alkohol (W., B. 16, 2572). — Wandelt sich beim Kochen mit Salzsäure in Methylcumazonsäure (Formel s. im vorangehenden Artikel) um (W., B. 16, 2576).

**3-Carbäthoxyamino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure, [2-( $\alpha$ -Oxy-isopropyl)-5-carboxy-phenyl]-urethan**  $C_{12}H_{17}O_6N = C_2H_5 \cdot O_2C \cdot NH \cdot C_6H_4[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$ . B. Man kocht 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure mit überschüssigem Chlorameisensäure-äthylester (Bd. III, S. 10) einige Augenblicke, läßt mehrere Stunden an der Luft stehen, bis der überschüssige Chlorameisensäure-ester verdunstet ist, und krystallisiert den Rückstand wiederholt aus 50%iger Essigsäure um (W., B. 17, 1305). — Nadeln oder Prismen (aus Essigsäure). Schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 167°. Unlöslich in Salzsäure, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, schwer in kalter, leicht in siedender Essigsäure.

**N.N'-Carbonyl-bis-[3-amino-4-( $\alpha$ -oxy-isopropyl)-benzoesäure], N.N'-Bis-[2-( $\alpha$ -oxy-isopropyl)-5-carboxy-phenyl]-harnstoff**  $C_{22}H_{24}O_8N_4 = CO[NH \cdot C_6H_4[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H]_2$ . B. Bei 4-stdg. Kochen von 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure mit überschüssigem Chlorameisensäure-ester; man verdunstet zur Trockne, verreibt den Rückstand oftmals mit Wasser und dann mit Alkohol, wäscht ihn mit Äther und kocht das Ungelöste mit rauchender Salzsäure; sobald völlige Lösung erfolgt ist, verdampft man zur Trockne, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert das Ungelöste aus Essigsäure um (W., B. 17, 1307). — Prismen oder Rhomboeder (aus Essigsäure). Schmilzt bei sehr hoher Temperatur. Schwer löslich in kochender Essigsäure.

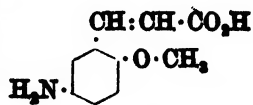
**N.N'-Bis-[2-( $\alpha$ -oxy-isopropyl)-5-carboxy-phenyl]-allophansäureäthylester**  $C_{24}H_{28}O_8N_2 = HO_2C \cdot C_6H_4[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot NH \cdot CO \cdot N(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C_6H_4[C(CH_3)_2 \cdot OH] \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Amino-4-[ $\alpha$ -oxy-isopropyl]-benzoesäure und überschüssigem Chlorameisensäure-äthylester im Druckrohr bei 120–130°; man verdampft das Produkt wiederholt mit Wasser, kocht den Rückstand mit Wasser aus und krystallisiert ihn dann aus Alkohol um (W., B. 17, 1306). — Tafeln (aus Eisessig). Schmilzt oberhalb 300° unter starker Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser und Benzol; löslich in verd. Kalilauge und daraus durch Säuren fällbar. Wird von salpetriger Säure nicht angegriffen.

## b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_3$ .

### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_8O_3$ .

**1. Aminoderivate der  $\beta$ -[2-Oxy-phenyl]-acrylsäure (2-Oxy-simtsäure)**  $C_7H_8O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 288).

**5-Amino-2-methoxy-simtsäure**  $C_{10}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Digerieren einer ammoniakalischen Lösung der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 294) mit Ferrosulfat auf dem Wasserbad (SCHWELL, B. 17, 1384). — Nadeln (aus Wasser).  $H_2N \cdot$



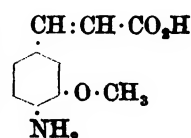
<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Cuminsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. IX, S. 546.

F: 189°. Fast unlöslich in kaltem Wasser, etwas löslich in heißem, leicht in Alkohol und Äther. — Liefert bei Behandlung mit Natriumnitrit in verd. Salzsäure ein Diazoniumchlorid, das beim Verkothen mit Wasser in 5-Oxy-2-methoxy-zimtsäure (Bd. X, S. 435) übergeht.

**$\alpha$ -Amino-2-oxy-zimtsäure,  $\alpha$ -Amino-o-cumarsäure<sup>1)</sup>**  $C_9H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO_2H$ . Derivate, die sich auch von der desmotropen Form  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$  ( $\alpha$ -Imino-2-oxy-hydrozimtsäure) ableiten lassen, s. Bd. X, S. 955.

**2. Aminoderivate der  $\beta$ -[3-Oxy-phenyl]-acrylsäure (3-Oxy-zimtsäure)**  $C_9H_9O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 294).

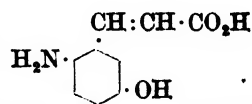
**4-Amino-3-methoxy-zimtsäure**  $C_{10}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 296) mit Ammoniak und Ferrosulfat (ULRICH, D. R. P. 32914; *Frdl.* 1, 588). — Gelbe Nadelchen. F: 158°. — Läßt sich durch Behandlung mit Natriumnitrit und Salzsäure und Verkothen der Diazoniumchloridlösung in Ferulasäure (Bd. X, S. 436) überführen.



**4-Acetamino-3-methoxy-zimtsäure**  $C_{12}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot CH : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus 4-Acetamino-3-methoxy-benzaldehyd (S. 234) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bei 180° (KHOTINSKY, JACOBSON-JACOBMAN, B. 42, 3102). — Krystalle (aus heißem Alkohol). F: 100°. Löslich in fast allen organischen Solvenzien.

**6-Amino-3-oxy-zimtsäure, 6-Amino-m-cumarsäure<sup>2)</sup>**

$C_9H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-zimtsäure (Bd. IX, S. 604) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1936; BAYER & Co., D. R. P. 82445; *Frdl.* 4, 60). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). — Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 160° entsteht 2,6-Dioxy-chinolin (Syst. No. 3137) (G.; B. & Co.).



**Methylester**  $C_{10}H_{11}O_3N = H_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CH : CH \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-zimtsäure-methylester (Bd. IX, S. 605) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1936; BAYER & Co., D. R. P. 82445; *Frdl.* 4, 60). — Goldgelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 178—179° (G.; B. & Co.).

**$\alpha$ -Benzamino-3-oxy-zimtsäure,  $\alpha$ -Benzamino-m-cumarsäure<sup>3)</sup>**  $C_{16}H_{13}O_4N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw. ihr Äthylester sind desmotrop mit  $\alpha$ -Benzimino-3-oxy-hydrozimtsäure  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:N \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw. deren Äthylester, Bd. X, S. 955.

**3. Aminoderivat der  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-acrylsäure (4-Oxy-zimtsäure)**  $C_9H_9O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 297).

**$\alpha$ -Amino-4-oxy-zimtsäure,  $\alpha$ -Amino-p-cumarsäure<sup>3)</sup>**  $C_9H_9O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(NH_2) \cdot CO_2H$ . Derivate, die sich auch von der desmotropen Form  $HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(:NH) \cdot CO_2H$  ( $\alpha$ -Imino-4-oxy-hydrozimtsäure) ableiten lassen, s. Bd. X, S. 956.

**4. Aminoderivate der  $\alpha$ -Oxy- $\beta$ -phenyl-acrylsäure ( $\alpha$ -Oxy-zimtsäure)**  $C_9H_9O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(OH) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 303).

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -phenylsulfon-zimtsäure-nitril**  $C_{17}H_{19}O_2N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Aus Phenylsulfon-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 316) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (TROEGER, BREMER, Ar. 247, 614). — Rote, blau fluorescierende Nadeln. F: 194°.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -[4-chlor-phenylsulfon]-zimtsäure-nitril**  $C_{17}H_{15}O_2N_2ClS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CH : C(SO_2 \cdot C_6H_4Cl) \cdot CN$ . B. Aus [4-Chlor-phenylsulfon]-essigsäure-nitril (Bd. VI, S. 328) und 4-Dimethylamino-benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Suspension in Gegenwart von 1 Tropfen Natronlauge (T., B., Ar. 247, 615). — Rote Rhomboeder. F: 245° bis 246°.

<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „o-Cumarsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 288.

<sup>2)</sup> Benifferung der vom Namen „m-Cumarsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 294.

<sup>3)</sup> Benifferung der vom Namen „p-Cumarsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 297.



e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-16}O_3$ .1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_{14}H_{12}O_3$ .

1. *Aminoderivate der 2-Oxy-diphenylessigsäure*  $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 341).

$\alpha$ -Amino-2-oxy-diphenylessigsäure  $C_{14}H_{12}O_3N = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Schütteln des Lactons der  $\alpha$ -Brom-2-oxy-diphenylessigsäure (Syst. No. 2467) mit konz. wäßr. Ammoniak und Verseifen des hierbei entstehenden Amids (s. u.) durch Kochen mit 25%iger Salzsäure (CRAMER, B. 31, 2815). — Nadeln (aus Alkohol). F: 210—215°. Leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Wasser, fast unlöslich in heißem Benzol. Sehr hygroskopisch. —  $C_{14}H_{12}O_3N + HCl$ . Krystallinische Masse (aus Wasser durch rauchende Salzsäure). Schmilzt nach vorhergehendem Erweichen bei 275—278° unter Braunfärbung. Verliert leicht Salzsäure.

Amid  $C_{14}H_{12}O_3N_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle (aus Benzol). F: 150—151° (Zers.); leicht löslich in Alkohol, schwerer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser (C., B. 31, 2815).

2. *Aminoderivate der  $\alpha$ -Oxy-diphenylessigsäure (Diphenylglykolsäure)*  $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 342).

4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure  $C_{18}H_{22}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot CO_2H$ . B. Bei gelindem Erwärmen von  $\alpha$ -Amino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure (S. 540) mit wenig konz. Salzsäure und Zinkchlorid (ALBRECHT, B. 27, 3298). Durch Erwärmen des  $\alpha$ -Amino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure-amids (S. 540) mit wenig konz. Salzsäure und Zinkchlorid und Verseifen des entstandenen Amids (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (A., B. 27, 3297). —  $KC_{18}H_{21}O_3N_2$ . Nadeln (aus absol. Alkohol + Äther). Sehr leicht löslich in Wasser.

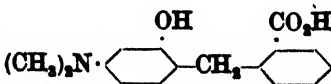
Äthylester  $C_{20}H_{26}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Man versetzt ein Gemisch von 29 g Oxalsäure-diäthylester (Bd. II, S. 535), 80 g Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) und 100 ccm wasserfreiem Äther mit einer Lösung von 81 g Aluminiumchlorid in 200 ccm wasserfreiem Äther, setzt nach beendeter Reaktion Äther und Eis hinzu und isoliert aus der wäßrigen Schicht durch Zusatz von Zinkchlorid und Natriumchlorid das Farbsalz des Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylesters in Form einer goldkäferfarbigen Verbindung mit Zinkchlorid; dieses Zinkdoppelsalz löst sich in Wasser mit tiefblauer Farbe; läßt man die Lösung einige Stunden stehen, so erfolgt infolge Hydrolyse Entfärbung und Abscheidung des farblosen Bisdimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylesters selbst (GUYOT, C. r. 144, 1051, 1121; Bl. [4] 1, 934, 939). — Farblose Prismen (aus siedendem Alkohol). F: 112°; färbt sich an der Luft rasch gelb; löst sich in Eisessig als Farbsalz mit indigoblauer Farbe; löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv gelber Farbe; zerfällt beim Erhitzen der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf 140° in Kohlenoxyd und 4,4'-Bis-dimethylamino-benzophenon (S. 89) (G., C. r. 144, 1121; Bl. [4] 1, 940). Auf Zusatz von verd. Ammoniak zur blauen wäßrigen Lösung des Zinkdoppelsalzes entsteht  $\alpha$ -Amino-4,4'-bis-dimethylamino-diphenylessigsäure-äthylester (S. 540) (G., C. r. 144, 1219; Bl. [4] 1, 936, 941). Geht durch Kondensation mit Dimethylanilin in Eisessig bei 100° in 4,4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylessigsäure-äthylester (S. 548) über (G., C. r. 144, 1121; Bl. [4] 1, 940).

Amid  $C_{18}H_{22}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Siehe im Artikel 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure (s. o.). — F: 140—142°. Krystallisiert aus Alkohol in alkoholhaltigen Nadeln, die bei 162—163° schmelzen (ALBRECHT, B. 27, 3298).

3. *Aminoderivate der 2'-Oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)*  $C_{14}H_{12}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

4'-Dimethylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{16}H_{18}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 4'-Dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 675) mit granuliertem Zink in salzsaurer Lösung (HALLER, GUYOT, Bl. [3] 25, 203). — Kryställchen (aus Alkohol), deren Lösungen bei Luftzutritt sich sehr schnell durch Oxydation färben. F: 204°.

4'-Diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{18}H_{22}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus der 4'-Diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 675) durch Reduktion mit granuliertem Zink in salzsaurer Lösung (HALLER, GUYOT, Bl. [3] 25, 204) oder mit Zinkstaub und Kalilauge (H., G., C. r. 126, 1251). — Nadeln (aus Alkohol). F: 194° (H., G., Bl. [3] 25, 204).



**3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**  
 $C_{16}H_{15}O_2NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 676) mit Zink und Salzsäure (SEVERIN, Bl. [3] 29, 62). — Krystalle (aus Methylalkohol). F: 195°.

**3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2)**  
 $C_{16}H_{11}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 676) in Eisessiglösung mit Zink und Salzsäure (HALLER, UMBROVE, Bl. [3] 25, 747). — Krystallwarzen (aus Alkohol). F: 205°. — Liefert durch Erhitzen mit der 8-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade 5.6.7.8-Tetrachlor-3-diäthylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 268).

## 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_2$ .

1. **Aminoderivat der  $\alpha$ -Oxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propionsäure**  $C_{18}H_{14}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 347).

$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -oxy- $\alpha,\beta$ -diphenyl-propionsäure-amid,  $\beta$ -Anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyl-milchsäure-amid  $C_{21}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(OH)(C_6H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Durch Erhitzen von *ms*-Anilino-desoxybenzoin (S. 103) mit wasserfreier Blausäure im Druckrohr auf 40–60° und Behandeln des entstandenen Nitrils mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (v. MILLER, PLÖCHL, STRAUSS, B. 25, 2069). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 166°.

2. **Aminoderivate der 6-Oxy-3-methyl-diphenylelessigsäure**  $C_{18}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 349).

$\alpha$ -Amino-6-oxy-3-methyl-diphenylelessigsäure  $C_{18}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Schütteln des Lactons der  $\alpha$ -Brom-6-oxy-3-methyl-diphenylelessigsäure (Syst. No. 2467) mit konzentriertem wässrigem Ammoniak und Verseifen des entstandenen Amids durch Kochen mit Salzsäure (CRAMER, B. 31, 2818). — F: 190–192°. Sehr wenig löslich in fast allen Lösungsmitteln. —  $C_{18}H_{15}O_2N + HCl$ . Verliert leicht die Salzsäure beim Liegen im Exsiccator sowie beim Kochen mit Wasser.



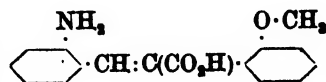
Amid  $C_{21}H_{19}O_2N_2 = HO \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C(C_6H_5)(NH_2) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Krystalle. F: 146–148° (C., B. 31, 2818).

## f) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{20}H_{18-16}O_2$ .

### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{18}H_{14}O_2$ .

1. **Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[2-oxy-phenyl]-acrylsäure**  $C_{18}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 356).

$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{18}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 2-Nitro- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 356) mit Ferrosulfat und wässr. Ammoniak (PSCHORR, WOLFES, BUOKOW, B. 33, 168). — Gelbliche Prismen (aus Alkohol). F: 169° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, schwer in Äther, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Ligroin.



2. **Aminoderivate der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[4-oxy-phenyl]-acrylsäure**  $C_{18}H_{14}O_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(CH_3)(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 356).

$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{18}H_{15}O_2N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 2-Nitro- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 356) mit Ferrosulfat und wässr. Ammoniak (P., W., B., B. 33, 173). — Krystallisiert aus Alkohol in gelben Spießen und farblosen Krystallwarzen. Durch Erhitzen geht die farblose in die gelbe Form über; beide schmelzen bei 149° (korr.). Löslich in 2½ Tln. siedendem Alkohol, ziemlich schwer löslich in Äther, sehr wenig in Wasser.



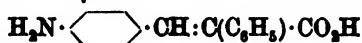
$\beta$ -[2-Amino-phenyl]- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{17}H_{17}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion der 2-Nitro- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und wäsr. Ammoniak (WERNER, A. 322, 153). — Grünlichgelbe blättrige oder weiße Krystalle (aus Alkohol). F: 189°. Unlöslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in Äther und Eisessig, leicht löslich in Alkohol; fast unlöslich in verd. Säuren.

3. Aminoderivate der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3-oxy-phenyl]-acrylsäure  $C_{15}H_{13}O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 357).

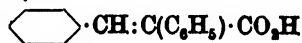
$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{16}H_{15}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 2-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, JAECKEL, B. 33, 1827). — Citronengelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 208–209° (korr.). Leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, außer in Ligroin; unlöslich in Wasser.



$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[4-amino-3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 4-Amino-3-oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{15}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 4-Nitro-3-acetoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3123). — Gelbe Täfelchen (aus verd. Methylalkohol). F: 201° (korr.).



$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[6-amino-3-oxy-phenyl]-acrylsäure, 6-Amino-3-oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{15}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 6-Nitro-3-oxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (P., B. 39, 3123). — Gelbbraune Prismen. F: 237–239° (korr.). — Durch gelindes Erwärmen der diazotierten und mit Natronlauge schwach alkalisch gemachten Lösung entsteht 2-Oxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 365).



$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[6-amino-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 6-Amino-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{16}H_{15}O_3N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot (O \cdot CH_3) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 6-Nitro-3-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 358) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, SKYDEL, B. 34, 4001). — Blättchen (aus Alkohol). Sintert bei 182° bis 187° unter Rotfärbung und schmilzt bei 227–228° (korr.). Löslich in ca. 35 Tl. Alkohol, ziemlich leicht löslich in Aceton und Methylalkohol, schwer in Benzol, Chloroform, kaum löslich in Äther, Ligroin, Wasser.

2. Aminoderivat der  $\beta$ -Oxy- $\alpha\delta$ -diphenyl- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{17}H_{15}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\alpha$ -p-Toluidino- $\beta$ -oxy- $\alpha\delta$ -diphenyl- $\gamma$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure-nitril  $C_{20}H_{19}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH(OH) \cdot CH(C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Durch Kochen von Zimtaldehyd (Bd. VII, S. 348) mit  $\alpha$ -p-Toluidino-phenyllessigsäure-nitril (S. 467) in alkoh. Kalilauge, neben 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol (Syst. No. 3089) (v. MILLER, PLÖCHL, B. 31, 2719). — Platten (aus Äther + Petroläther). F: 175° (Zers.). Sehr leicht löslich in Chloroform, Ligroin und Äther, etwas schwieriger in Alkohol, unlöslich in Petroläther. — Geht beim Erhitzen in 1-p-Tolyl-2.5-diphenyl-pyrrol über.

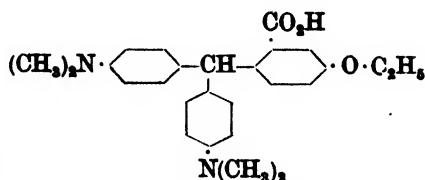
3. Aminoderivat der  $\gamma$ -Oxymethyl- $\alpha\delta$ -diphenyl- $\gamma$ -butylen- $\beta$ -carbonsäure  $C_{15}H_{13}O_3 = C_6H_5 \cdot CH : C(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ .

$\gamma$ -Oxymethyl- $\alpha\delta$ -bis-[2-benzamino-phenyl]- $\gamma$ -butylen- $\beta$ -carbonsäure (?),  $\gamma$ -Oxy- $\alpha$ -[2-benzamino-benzyl]- $\beta$ -[2-benzamino-benzal]-buttersäure (?)  $C_{25}H_{23}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C(CH_2 \cdot OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot C_6H_5$  (?). B. Beim Erwärmen von 2-Benzamino-zimtaldehyd (S. 70) oder des Lactons  $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \cdot CH_2$   $\searrow$   $O$   $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot HC \cdot CO$  (Syst. No. 2643) mit alkoh. Natronlauge auf dem Wasserbade (REISSERT, B. 33, 3425). — Voluminöser Niederschlag. Bildet beim Kochen mit Wasser das Lacton zurück. —  $AgC_{25}H_{21}O_3N_2$ .

g) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_nH_{2n-24}O_8$ .

 Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_{20}H_{16}O_8$ .

 1. *Aminoderivate der 4-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)*  $C_{20}H_{16}O_8 = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO_2H$ .

 4.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)  $C_{22}H_{20}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 3-Äthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 138) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in eisgekühlter 90%iger Schwefelsäure (FRITSCH, A. 329, 71, 73). — Nadelchen (aus Benzol). F: 197° bis 198°. Sehr wenig löslich in Ligroin und Petrol-

 äther, schwer in Schwefelkohlenstoff und kaltem Benzol, leicht in den meisten übrigen Lösungsmitteln sowie in warmer verdünnter Sodalösung. — Liefert bei der trocknen Destillation mit Barythydrat im Wasserstoffstrom im luftverdünnten Raum 4.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 738). Färbt sich beim Erwärmen mit Chloranil in alkoh. Lösung nicht. Wird von Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte zu 6-Äthoxy-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid  $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} \text{C}[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot O$  (Syst. No. 2644) oxydiert.

 Amid  $C_{22}H_{20}O_8N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Bei der Kondensation von 3-Äthoxy-benzamid (Bd. X, S. 141) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol in Gegenwart von eisgekühlter 90%iger Schwefelsäure (F., A. 329, 71, 74). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 191—192°. Schwer löslich in Äther, Petroläther, Ligroin, Essigester und Alkohol, leicht in Aceton, Benzol und Chloroform. — Wird von Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte zu 6-Äthoxy-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin

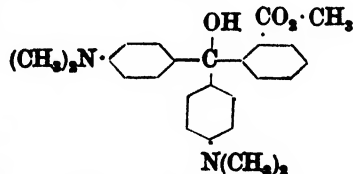
 $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} \text{C}[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot NH$  (Syst. No. 3428) oxydiert.

 Methylamid  $C_{27}H_{24}O_8N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot NH \cdot CH_3$ . B. Bei der Kondensation von N-Methyl-3-äthoxy-benzamid (Bd. X, S. 141) mit 4.4'-Bis-[dimethylamino]-benzhydrol in eisgekühlter 90%iger Schwefelsäure (F., A. 329, 71, 74). — Warzen oder flache Prismen (aus Benzol), Nadeln (aus Alkohol). F: 185—186°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, schwerer löslich in Alkohol, schwer löslich in Äther, Petroläther und Ligroin. — Wird von Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte zu 6-Äthoxy-2-methyl-3.3-bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin

 $C_8H_5 \cdot O \cdot C_6H_3 \cdot \begin{matrix} \text{C}[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot N \cdot CH_3$  (Syst. No. 3428) oxydiert.

 Dimethylamid  $C_{29}H_{26}O_8N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot N(CH_3)_2$ . B. Bei der Einw. von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol auf N,N-Dimethyl-3-äthoxy-benzamid (Bd. X, S. 141) in 90%iger Schwefelsäure (F., A. 329, 71, 75). — Krystalle (aus Aceton), Prismen (aus Alkohol). F: 139—140°. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Essigester, weniger in Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Äther und Petroläther. — Läßt sich durch Behandeln mit Bleidioxyd in salzsaurer Lösung in der Kälte und Alkalisieren der erhaltenen grünen Lösung mit Natronlauge in 4.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenyl-carbinol-carbonsäure-(2)-dimethylamid (S. 638) überführen.

 2. *Aminoderivate der α-Oxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2) [Triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)]*  $C_{20}H_{16}O_8 = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

 4.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-methylester  $C_{22}H_{20}O_8N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das pikrinsäure Farbsalz  $[C_{22}H_{20}O_8N_2][C_6H_5O_7N_3]$  wird erhalten, wenn man 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester (S. 662) mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade erhitzt, die tiefblaue Schmelze in eiskalten verdünnten Methylalkohol einträgt, die Lösung mit Zinkchlorid und

 Kochsalz versetzt und die ausgefällte Masse in methylalkoholischer Lösung mit Natriumpikrat versetzt (O. FISCHER, RÖMKE, B. 42, 2936). Das pikrinsäure Farbsalz entsteht auch, wenn man 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid  $C_8H_5 \cdot \begin{matrix} \text{C}[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \text{CO} \end{matrix} \cdot O$  (Syst. No. 2643) mit Methylalkohol und Zinkchlorid unter Druck auf 120—125° erhitzt, die Schmelze mit Methylalkohol verdünnt und die erhaltene Lösung des Zinkchloriddoppelsalzes mit Natriumpikrat fällt (O. F., R.). — Pikrinsäures Farbsalz  $[C_{22}H_{20}O_8N_2][C_6H_5O_7N_3]$ . Messing-

glänzende säulenförmige Krystalle (aus Methylalkohol), dunkelolivgrüne Blättchen (aus Xylol). Schwer löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol, Benzol und Xylol mit grünblauer Farbe; die Färbung verschwindet auf Zusatz von Mineralsäuren und erscheint wieder auf Zusatz von Natriumacetat. Gibt beim Erwärmen mit konz. Salzsäure auf dem Wasserbade oder beim Kochen mit alkoh. Kalilauge 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid.

4'.4''-Bis-diäthylamino-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-äthylester  $C_{30}H_{38}O_3N_2$ ,  $= [(C_6H_5)_3N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Entsteht in Form eines Farbsalzes, wenn man das Natriumsalz der o-Phthalaldehydsäure (Bd. X, S. 666) mit Diäthylanilin in Alkohol in Gegenwart von Zinkchlorid am Rückflußkühler kocht, das Kondensationsprodukt mit Alkohol und Chlorwasserstoff behandelt und die entstandene Leukoverbindung mit Bleidioxid oder Braunstein oxydiert (GILLARD, MONNET & CARTIER, D. R. P. 98863; *Frül.* 5, 214). — Das Farbsalz bildet ein dunkelblaues, bronzeglänzendes Pulver, das sich in Wasser mit blaugrüner Farbe löst; färbt Seide und ungebeizte Baumwolle in blaugrünen Tönen.

## h) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_n H_{2n-28} O_3$ .

6-Methylamino-2.3.4-triphenyl-cyclohexen-(6)-ol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{28}H_{30}O_3N$   $= (HO)(C_6H_5)C \begin{array}{c} \text{CH}(C_6H_5) \cdot \text{CH}(C_6H_5) \\ \text{CH}_2 - C(NH \cdot CH_3) \end{array} > C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Vgl. hierzu 6-Methylimino-2.3.4-triphenyl-cyclohexanol-(4)-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. X, S. 984.

## 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_n H_{2n-8} O_4$ .

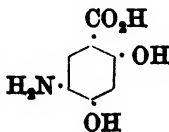
#### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_7H_8O_4$ .

1. *Aminoderivat der 2.3-Dioxy-benzoesäure*  $C_7H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 375) (vgl. auch No. 4 auf S. 635).

x-Amino-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester  $C_7H_{11}O_4N = (CH_3 \cdot O)(HO)C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus x-Nitro-2-oxy-3-methoxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 376) durch Reduktion mit Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessiglösung (EINHORN, PFYL, A. 311, 61). — Nadeln (aus Äther oder Benzol). F: 130° (Er., Pr.). Färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid braungelb (Er., Pr.). Wirkt anästhesierend (Er., HEINZ, C. 1897 II, 672).

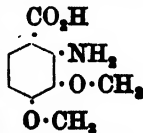
2. *Aminoderivat der 2.4-Dioxy-benzoesäure*  $C_7H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 377).

5-Amino-2.4-dioxy-benzoesäure, 5-Amino-β-resorcylsäure<sup>1)</sup>  $C_7H_7O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Nitro-β-resorcylsäure (Bd. X, S. 382) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (v. HEMMELMAYR, M. 25, 41; 26, 185). — Blättchen (aus Wasser). F: 193°; sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem Wasser, in Alkohol, Äther und Benzol; leicht löslich in Kalilauge und in Salpetersäure (v. H., M. 25, 42). —  $C_7H_7O_4N + HCl + 2H_2O$ . Krystalle. F: 212—213° (Zers.) (v. H., M. 25, 41). —  $2C_7H_7O_4N + H_2SO_4$ . Nadelförmige Krystalle. F: 226° (Zers.). Wird durch Wasser leicht zersetzt (v. H., M. 25, 43).



3. *Aminoderivate der 3.4-Dioxy-benzoesäure*  $C_7H_8O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 389) (vgl. auch No. 4 auf S. 635).

2-Amino-3.4-dimethoxy-benzoesäure, 2-Amino-veratrumsäure<sup>2)</sup>  $C_9H_{11}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-veratrumsäure (Bd. X, S. 401) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, SUMULEANU, B. 32, 3410). Man trägt 58,5 g einer 4,5%igen Natriumhypochloritlösung in eine abgekühlte Lösung von 10 g Hemipinsäureimid (Syst. No. 3241) in 22,5 g Natriumhydroxyd und 75 ccm Wasser ein, erwärmt schnell auf 60° und hält die Temperatur 15 Minuten auf dieser Höhe; die rötlich gefärbte Flüssigkeit wird nach dem Erkalten mit



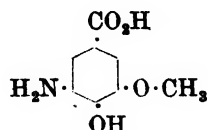
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „β-Resorcylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 377.

<sup>2)</sup> Bezifferung der vom Namen „Veratrumsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 393.

mäßig konzentrierter Schwefelsäure genau neutralisiert, wodurch 2-Amino-veratrumsäure als Niederschlag erhalten wird, dessen Menge durch Zusatz von etwas Eisessig noch vermehrt wird (KÜHN, B. 28, 810). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). F: 181—183° (K.), 184° (korr.) (P., S.). Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Aceton, löslich in ca. 200 Tln. heißem Wasser, schwer löslich in Ligroin und Petroläther (P., S.). — Läßt sich durch Austausch der  $\text{NH}_2$ -Gruppe gegen CN in Hemipinsäure-nitril-(2) (Bd. X, S. 548) überführen (P., S.). —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ . Nadeln (aus Wasser). Löslich in Eisessig und Wasser (K.).

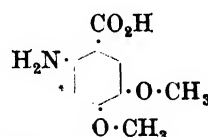
**2 - Acetamino - 3.4 - dimethoxy - benzoessäure, 2 - Acetamino - veratrumsäure**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = (\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Kochen von 2-Amino-veratrumsäure (S. 634) mit Essigsäureanhydrid (KÜHN, B. 28, 810). — Nadeln (aus Alkohol). F: 188° bis 190°. Leicht löslich in Wasser, Eisessig und Alkohol, unlöslich in Benzol.

**5-Amino-4-oxy-3-methoxy-benzoessäure, 5-Amino-vanillinsäure**<sup>1)</sup>  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 5-Nitro-4-oxy-3-methoxy-benzoessäure (Bd. X, S. 402) mit Zinn und Salzsäure in der Hitze (VOGL, M. 20, 391). —  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ . Schuppen. Zersetzt sich oberhalb 200°. Ziemlich leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $2\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_4\text{N} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Goldgelbe Nadeln.



**5-Acetamino-3-methoxy-4-acetoxy-benzoessäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N} = (\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{O})(\text{CH}_3\cdot\text{O})\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch mehrstündiges Erhitzen des salzsauren Salzes der 5-Amino-vanillinsäure (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (V., M. 20, 392). — Kryställchen (aus Alkohol). F: 215° (unkorr.).

**6-Amino-3.4-dimethoxy-benzoessäure, 6-Amino-veratrumsäure**<sup>2)</sup>  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Zinn-Doppelsalz  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl} + \text{SnCl}_2$  erhält man beim Behandeln von in heißem Wasser gelöster 6-Nitro-3.4-dimethoxy-benzoessäure (Bd. X, S. 402) mit Zinn und Salzsäure (TIEMANN, MATSMOTO, B. 9, 942). Es bildet Krystalltafeln. Durch Zerlegen des in stark verdünnter Salzsäure gelösten Zindoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff entsteht das höchst unbeständige Hydrochlorid. Die freie 6-Amino-veratrumsäure ließ sich nicht erhalten.



Eine Verbindung, die möglicherweise das salzsaure Salz der 6-Amino-veratrumsäure darstellt, siehe unten unter No. 4.

**Methylester**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N} = (\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{CH}_3$ . B. Bei der Reduktion von 5 g 6-Nitro-veratrumsäure-methylester (Bd. X, S. 403), gelöst in 20 ccm Methylalkohol, mit Zinn und Salzsäure (ZINCKE, FRANCKE, A. 293, 189). — Tafeln (aus Benzol). F: 133°. Leicht löslich in Chloroform und Alkohol, schwer in kaltem Benzol, sehr wenig in Äther und Benzin. Die Lösungen in Äther und Benzol fluorescieren blau.

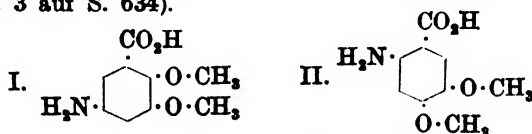
**Äthylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N} = (\text{CH}_3\cdot\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Durch Behandeln einer alkoholischen Lösung von 6-Nitro-veratrumsäure-äthylester (Bd. X, S. 403) mit Zinn und Salzsäure (MATSMOTO, B. 11, 135). — Krystalle. F: 88—89°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther. Leicht löslich in Salzsäure. — Hydrochlorid. Krystalle. Zersetzt sich oberhalb 100°.

**x-Amino-3.4-dioxy-benzoessäure-äthylester, Aminoprotocatechusäureäthylester**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{CO}_2\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ . B. Aus x-Nitro-protocatechusäure-äthylester (Bd. X, S. 403) durch Reduktion mittels salzsaurem Zinnchlorür in Eisessiglösung (ERNHORN, PFYLL, A. 311, 60). — Nadeln (aus Benzol + Ligroin). F: 89—90° (EL., PF.). Färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid braungelb (EL., PF.). — Hydrochlorid. Blättchen. F: 220° (EL., PF.), 220—221° (EL., HEINZ, C. 1898 II, 672). Wirkt anästhesierend (EL., H.).

4. **Aminoderivat der 2.3- oder der 3.4-Dioxy-benzoessäure**  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (vgl. auch No. 1 und No. 3 auf S. 634).

**5-Amino-2.3-dimethoxy-benzoessäure**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , Formel I, oder **6-Amino-3.4-dimethoxy-benzoessäure, 6-Amino-veratrumsäure**<sup>3)</sup>  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}$ , Formel II.

B. Das salzsaure Salz entsteht aus 6-Nitro-hemipinsäure (Bd. X, S. 549) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure (GRÜNE, B. 19, 2305). —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N} + \text{HCl}$ . Weiße Nadeln, die sich an der Luft schnell bräunen.



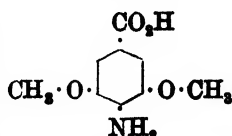
<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Vanillinsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 392.

<sup>2)</sup> Besifferung der vom Namen „Veratrumsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 393.



5. *Aminoderivate der 3.5-Dioxy-benzoesäure*  $C_7H_5O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 404).

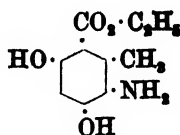
4-Amino-3.5-dimethoxy-benzoesäure  $C_9H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 406) mit Zinn und Salzsäure (MEYER, M. 8, 432). — Tafeln (aus Alkohol). Schmilzt bei  $182^\circ$  unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $Cu(C_9H_{10}O_4N)_2 + 2H_2O$ . Grüne Blättchen. Schwer löslich in Wasser. —  $C_9H_{11}O_4N + HCl$ . Nadeln (aus Alkohol oder Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol.



Äthylester  $C_{11}H_{15}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Nitro-3.5-dimethoxy-benzoesäure-äthylester (Bd. X, S. 406) durch Eintragen in überschüssige Zinnchlorür-Salzsäure-Eisessig-Lösung (EINHORN, PFYL, A. 311, 62). — Nadeln (aus Äther). F:  $49-50^\circ$ . Sehr leicht löslich in den gebräuchlichen Mitteln. Färbt sich in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid violettrot.

2. *Aminoderivate der 4.6-Dioxy-2-methyl-benzoesäure*  $C_9H_9O_4 = (HO)_2C_6H_3(CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 412).

3-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester, Amino-orcellinsäure-äthylester  $C_{10}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von mit Alkohol befeuchtem Benzolazoorsellinsäure-äthylester (Syst. No. 2144) in eine Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure (HENRICH, DORSCHKY, B. 37, 1419). —  $C_{10}H_{13}O_4N + HCl$ . Nadeln. Zersetzt sich bei  $236^\circ$ . Zeigt in wäßr. Lösung folgende Farbreaktionen: Eisenchlorid färbt die angesäuerte Lösung hellgelb, die nicht angesäuerte braun; Nitrit färbt die angesäuerte Lösung goldgelb, die nicht angesäuerte rötlich; Chlorkalk färbt purpurrot; Soda erzeugt einen weißen Niederschlag, der sich beim Erwärmen mit gelbroter Farbe löst, beim Erkalten wieder entsteht. Versetzt man die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes unter Eiskühlung mit 2 Mol.-Gew. festem Kali und läßt sie an der Luft stehen, so entsteht eine rote fluoreszierende Flüssigkeit; aus dieser schlagen Säuren einen Farbstoff nieder, welcher aus Essigester in orange-farbenen Nadeln krystallisiert, bei  $191-192^\circ$  unter Zersetzung schmilzt, in Alkohol, Essigester, Aceton unter Fluorescenz, in Eisessig, Benzol, Äther, Schwefelkohlenstoff ohne Fluorescenz löslich ist. Findet die Oxydation bei Gegenwart von mehr als 2 Mol.-Gew. Kalilauge statt, so entstehen nichtfluoreszierende Farbstoffe. Beim Erhitzen von Aminoorsellinsäureäthylester mit konz. Salzsäure unter Druck auf  $160^\circ$  entsteht  $\beta$ -Aminoorscin (Bd. XIII, S. 797).



3-Benzamino-4.6-dibenzoxyloxy-2-methyl-benzoesäure-äthylester  $C_{21}H_{23}O_7N = (C_6H_5 \cdot CO \cdot O)_2C_6H_3(NH \cdot CO \cdot C_6H_5)(CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus dem Hydrochlorid des 3-Amino-4.6-dioxy-2-methyl-benzoesäure-äthylesters (s. o.) und Benzoylchlorid beim Schütteln unter Zusatz von 10%iger Natronlauge (H., D., B. 37, 1420). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $222,5^\circ$ . Löslich in kaltem Aceton, heißem Benzol, heißem Eisessig, sehr wenig in Ligroin.

3. *Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren*  $C_9H_{10}O_4$ .

1. *Aminoderivate der  $\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]-propionsäure*  $C_9H_{10}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 424).

$\alpha$ -Homoveratroylamino- $\beta$ -[3.4-dimethoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Homoveratroylamino-veratrylessigsäure  $C_{11}H_{14}O_7N =$

$CH_3 \cdot O \cdot \text{C}_6H_3(OCH_3)_2 \cdot CH_2 \cdot CH(CO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot \text{C}_6H_3(OCH_3)_2 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus dem entsprechenden Amid (s. u.) beim Erwärmen mit verd. Natronlauge (KROFF, DECKER, B. 42, 1187). — Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $156-157^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther.

Amid  $C_{11}H_{14}O_6N_2 = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot CH(CO \cdot NH_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_2$ . B. Durch Erhitzen von 3.4-Dimethoxy-phenylbrenztraubensäure (Bd. X, S. 999) mit 25%igem wäßr. Ammoniak im geschlossenen Rohr auf  $100^\circ$  (K., D., B. 42, 1187). — Bitter schmeckende Nadeln (aus heißem Wasser). F:  $176-177^\circ$  (korr.). Leicht löslich in Chloroform und Eisessig, löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Benzol und Äther. — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge  $\alpha$ -Homoveratroylamino-veratrylessigsäure (s. o.).

2. *Aminoderivate der  $\beta$ -Oxy- $\beta$ -[2-oxy-phenyl]-propionsäure*  $C_9H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 425).

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure,  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-hydraacrylsäure,  $\beta$ -[2-Methoxy-phenyl]-serin**  $C_{10}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . **B.** Aus dem Natriumsalz der  $\alpha$ -[2-Methoxy-benzalamin]- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (s. u.) beim Erhitzen mit verd. Essigsäure (ERLENMEYER jun., BADE, A. 337, 227). — Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser beim Zusatz von Alkohol + Äther). F: 179° (Zers.). — Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade entsteht 2-Methyl-4-[2-methoxy-benzal]-oxazolon-(5)  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : C \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \\ OC-O \end{smallmatrix} = C \cdot CH_3$  (Syst.

No. 4300). —  $Cu(C_{10}H_{13}O_4N)_2$ . Graublauer Niederschlag. —  $C_{10}H_{13}O_4N + HCl$ . Pulver.

**$\alpha$ -[2-Methoxy-benzalamin]- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure**  $C_{18}H_{21}O_6N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(CO_2H) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . **B.** Das Natriumsalz entsteht aus 2 Mol.-Gew. 2-Methoxy-benzaldehyd (Bd. VIII, S. 43) und 1 Mol.-Gew. Glycin in wäbr. alkoh. Natronlauge, neben [2-Methoxy-phenyl]-[ $\alpha$ -(2-methoxy-benzalamin)-2-methoxy-benzyl]-carbinol  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH(OH) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$  (Bd. XIII, S. 836) (ER. jun., BA., A. 337, 223). —  $NaC_{18}H_{21}O_6N + 1\frac{1}{2} C_2H_5 \cdot OH$ . Krystalle (aus Alkohol); verliert den Alkohol bei 75°; leicht löslich in warmem Wasser.

**$\alpha$ -[2-Methoxy-benzalamin]- $\beta$ -acetoxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure**  $C_{20}H_{23}O_7N = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH(CO_2H) : N : CH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . **B.** Aus der Natriumverbindung der  $\alpha$ -[2-Methoxy-benzalamin]- $\beta$ -oxy- $\beta$ -[2-methoxy-phenyl]-propionsäure (s. o.) beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (ER. jun., BA., A. 337, 226). — Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). Verliert das Wasser bei 100°. Färbt sich bei 210° gelb und zersetzt sich bei 216°.

**3. Aminoderivat der  $\alpha\beta$ -Dioxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_9H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 426).

**$\alpha\beta$ -Dioxy- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-propionsäure (P),  $\beta$ -[2-Amino-phenyl]-glycerinsäure (P)**  $C_9H_{11}O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot CH(OH) \cdot CO_2H$  (?). **B.** Wurde neben Carbostyryl (Syst. No. 3114) erhalten, als 2-Nitro-zimtsäure, erhalten durch Zerlegung des bei der Nitrierung von Zimtsäure entstandenen Gemisches (vgl. Bd. IX, S. 604), mit Zinn und Salzsäure behandelt wurde (MORGAN, Chem. N. 36, 269; J. 1877, 788). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 218° (Zers.). Sublimierbar. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol; die Lösungen haben eine grüne Fluorescenz. Gibt beim Schmelzen mit Kali Salicylsäure. — Das Natrium-, Kalium- und Bariumsalz krystallisieren.

## b) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_4$ .

**$\alpha$ -Benzamino-3,4-dimethoxy-zimtsäure, Veratralhippursäure**  $C_{18}H_{17}O_5N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH : C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Benzimino-3,4-dimethoxy-hydrozimtsäure  $(CH_3 \cdot O)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot C : N \cdot CO \cdot C_6H_5 \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 1000.

## c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_4$ .

**1. Aminoderivate der  $\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[3,4-dioxy-phenyl]-acrylsäure**  $C_{18}H_{15}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 448).

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-3-oxy-4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3-oxy-4-methoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{18}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot O \cdot \langle \text{Ring} \rangle \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$  **B.**

Durch Reduktion von 2-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHOER, VOGTHER, B. 35, 4413). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 180° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in heißem Benzol, Chloroform, unlöslich in Petroläther. — Läßt sich durch Diazotieren und Erwärmen der Diazolösung mit verd. Natronlauge in 4-Oxy-3-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 451) überführen.

**$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[2-amino-3,4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure**  $C_{17}H_{17}O_4N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NH_2) \cdot CH : C(C_6H_5) \cdot CO_2H$ . **B.** Durch Eintragen von 2-Nitro-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 448) in ammoniakalischer Lösung in ein heißes Gemisch von Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHOER, SUMU-URAU, B. 33, 1818). — Gelbliche Prismen (aus 40 Tln. Alkohol). F: 179° (korr.). Schwer

löslich in heißem Wasser, unlöslich in Ligroin, sonst leicht löslich. — Durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure entsteht 7.8-Dimethoxy-3-phenyl-carbostyryl (Syst. No. 3164).

$\alpha$ -[2-Brom-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2-brom-phenyl]-zimtsäure  $C_{17}H_{16}O_4NBr = (CH_3 \cdot O)_2C_6H_3(NH_2) \cdot CH: C(C_6H_4Br) \cdot CO_2H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2-brom-phenyl]-zimtsäure (Bd. X, S. 449) in verdünnter ammoniakalischer Lösung mit Ferrosulfat und Ammoniak in der Hitze (PSCHORR, B. 39, 3119). — Gelbe Prismen (aus Alkohol). F: 218° (korr.). — Läßt sich durch Diazotieren und Behandeln der Diazoverbindung mit Kupferpulver in 8-Brom-3.4-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 451) überführen.

$\alpha$ -Phenyl- $\beta$ -[6-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 6-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure  $C_{17}H_{16}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -phenyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, BUCKOW, B. 33, 1830). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 209° (korr.). Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Toluol, schwerer in Benzol oder Äther, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Läßt sich durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und etwas konz. Schwefelsäure in 6.7-Dimethoxy-3-phenyl-carbostyryl (Syst. No. 3164) überführen.

## 2. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_{16}H_{14}O_4$ .

1. *Aminoderivate der  $\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]- $\alpha$ -o-tolyl-acrylsäure*  $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH: C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 449).

$\beta$ -[2-Amino-3.4-dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -o-tolyl-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -o-tolyl-zimtsäure  $C_{16}H_{14}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -o-tolyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3109). — Gelbliche Prismen (aus heißem Alkohol). F: 192° (korr.). Löslich in 5 Tln. Alkohol. — Die diazotierte Lösung gibt beim Erwärmen mit Soda auf dem Wasserbade 5.6-Dimethoxy-1-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. X, S. 451).

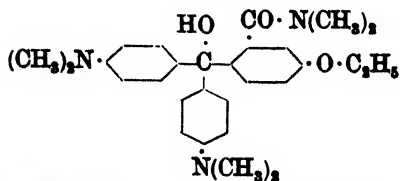
2. *Aminoderivat der  $\beta$ -[3.4-Dioxy-phenyl]- $\alpha$ -p-tolyl-acrylsäure*  $C_{16}H_{14}O_4 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH: C(C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 449).

$\beta$ -[2-Amino-3.4-dimethoxy-phenyl]- $\alpha$ -p-tolyl-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -p-tolyl-zimtsäure  $C_{16}H_{14}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -p-tolyl-zimtsäure (Bd. X, S. 449) durch Reduktion mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 39, 3114). — Gelbe Täfelchen (aus Alkohol). F: 203° (korr.). — Die mit Amylnitrit diazotierte Lösung gibt beim Behandeln mit Kupferpulver 5.6-Dimethoxy-3-methyl-phenanthren-carbonsäure-(10) (Bd. X, S. 452).

## d) Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$ .

4.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenyl-carbinol-carbonsäure-(2)-dimethylamid

$C_{36}H_{48}O_5N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.4''-Bis-dimethylamino-4-äthoxy-triphenylmethan-carbonsäure-(2)-dimethylamid (S. 633) durch Oxydation mit Bleidioxid und verd. Salzsäure in der Kälte; man macht mit Natronlauge alkalisch (FRITSON, A. 329, 79). — Rhomboeder (aus Benzol + Ligroin). F: 188°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigester und Alkohol, schwerer löslich in Äther und Ligroin, schwer in Petroläther. — Die sauren Lösungen sind intensiv grün und färben Wolle ähnlich wie Brillantgrün.



### 3. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-6}O_5$ .

1. Aminoderivat der 1-Methyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)  $C_9H_{12}O_5 = HO \cdot C_6H_9(CH_3)(CO_2H)_2$ .

5-Amino-1-methyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester  $C_{13}H_{22}O_5N = H_2N \cdot C \begin{smallmatrix} \text{C}(\text{CO}_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH_3 \\ \text{CH}_2 - C(CH_3)(OH) \end{smallmatrix} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 5-Imino-1-methyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, Bd. X, S. 1014.

2. Aminoderivat der 1.3-Dimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)  $C_{10}H_{14}O_5 = HO \cdot C_6H_9(CH_3)_2(CO_2H)_2$ .

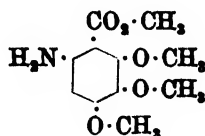
5-Amino-1.3-dimethyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester  $C_{14}H_{22}O_5N = (HO)(CH_3)C \begin{smallmatrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(CH_3) \\ CH_3 - C(NH_2) \end{smallmatrix} C \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 6-Imino-2.4-dimethyl-cyclohexanol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, Bd. X, S. 1015.

#### b) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_5$ .

Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_7H_6O_5$ .

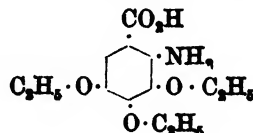
1. *Aminoderivat der 2.3.4-Trioxo-benzoesäure*  $C_7H_4O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 464).

6-Amino-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methylester  $C_{11}H_{10}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-2.3.4-trimethoxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 467) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (POLLAK, GOLDSTEIN, A. 351, 168). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 93–98°. — Gibt beim Erhitzen mit Harnstoff 5.6.7-Trimethoxy-2.4-dioxo-chinazolin-tetrahydrid (Syst. No. 3638).



2. *Aminoderivate der 3.4.5-Trioxo-benzoesäure*  $C_7H_4O_5 = (HO)_3C_6H_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 470).

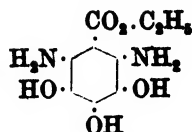
2-Amino-3.4.5-triäthoxy-benzoesäure  $C_{13}H_{10}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch anhaltendes Kochen einer Lösung von 2-Nitro-3.4.5-triäthoxy-benzoesäure (Bd. X, S. 491) in verd. Alkohol mit Zinn und Salzsäure (SCHIFFER, B. 25, 727). — F: 111°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther.



2-Amino-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester  $C_{11}H_{10}O_6N = (CH_3O)_3C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-3.4.5-trimethoxy-benzoesäure-methylester (Bd. X, S. 491) mit Zinn und Salzsäure (HAMBURG, M. 19, 600). — Krystalltafeln (aus einem Gemisch gleicher Teile Benzol und Ligroin). Monoklin prismatisch (v. LANG, M. 19, 602; Z. Kr. 40, 628; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 511). F: 41°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (H.). —  $C_{11}H_{10}O_6N + HCl$ . Krystalle (aus Methylalkohol). Rhombisch bipyramidal (v. L.). F: 167°; leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol; die alkoh. Lösung zeigt blaue Fluorescenz (H.).

2-Amino-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester, Aminogallussäure-äthylester  $C_9H_8O_6N = (HO)_3C_6H_2(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Dinitrogallussäure-äthylester (Bd. X, S. 492) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure neben Diaminogallussäure-äthylester (POWER, SHEDDEN, Soc. 81, 76). —  $C_9H_8O_6N + HCl + H_2O$ . Nadeln. F: 210° (Zers.). Wird aus der wäßr. Lösung durch konz. Salzsäure gefällt. Leicht löslich in Wasser. Die alkoh. Lösung gibt mit Eisenchlorid eine dunkelgrüne Färbung.

**2.6-Diamino-3.4.5-trioxy-benzoesäure-äthylester**, Diamino-gallussäure-äthylester  $C_9H_{11}O_5N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* s. im vorangehenden Artikel. —  $C_9H_{11}O_5N_2 + 2 HCl$ . Krystallinisches Pulver. *F.*: 197° (*Zers.*). Leicht löslich in Wasser; die Lösung wird sofort blau und scheidet beim Stehen blaue Flocken ab; säuert man die wäßr. Lösung mit Salzsäure an, so geht die blaue Farbe in rosa über; die Farbe der wäßr. Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiver, durch einen Überschuß aber zerstört; die alkoh. Lösung färbt sich schnell rosarot (*P.*, *SH.*, *Soc.* 81, 78).



**3. Aminoderivat der Cyclopentadien-(3.5)-ol-(4)-dicarbonsäure-(1.3)**  
 $C_7H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$ .

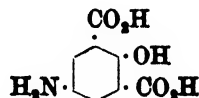
**5 - Anilino - cyclopentadien - (3.5) - ol - (4) - dicarbonsäure - (1.3) - diäthylester**  
 $C_{11}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \cdot CH_2$  ist desmotrop mit 4-Phenylimino-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1.3)-diäthylester, *Bd.* XII, S. 538.

### c) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_5$ .

**1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_8H_8O_5$ .**

**1. Aminoderivat der 2-Oxy-isophthalsäure**  $C_8H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$  (*Bd.* X, S. 501).

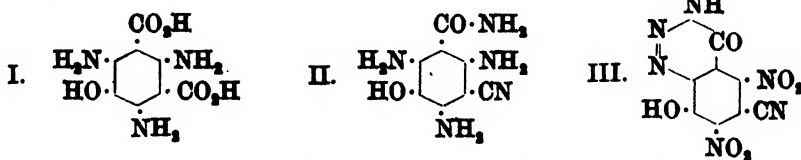
**5 - Amino - 2 - oxy - isophthalsäure**  $C_8H_7O_5N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Elektrolyse einer Lösung von 5-Nitro-isophthalsäure (*Bd.* IX, S. 840) in 5–10 Tln. konz. Schwefelsäure (*GATTERMANN*, *B.* 26, 1852). — Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus Wasser).



**2. Aminoderivate der 5-Oxy-isophthalsäure**  $C_8H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$  (*Bd.* X, S. 504).

**2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure**  $C_8H_5O_5N_3$ , Formel I. *B.* Durch Reduktion von 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) (*S.* 672) mit Zinnchlorür (*NIETZKI*, *PETRI*, *B.* 33, 1796).

**2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure-amid-nitril**, **2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzamid**  $C_8H_5O_5N_3$ , Formel II. *B.* Man behandelt das Kaliumsalz der Isopurpursäure



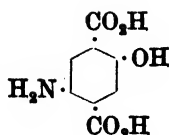
(*Syst.* No. 1939) mit Natriumnitrit und Salzsäure und trägt die entstandene Verbindung der Formel III (*Syst.* No. 3944) (vgl. *FRIEZ*, *BRÜTSCH*, *Helv. chim. acta* 4 [1921], 377) in Form eines Alkalisalzes in eine mäßig erwärmte Lösung von Zinnchlorür in konz. Salzsäure ein (*NIETZKI*, *PETRI*, *B.* 33, 1792). — Nadeln. Färbt sich an der Luft leicht rot. Leicht löslich in Alkalien. — Das salzsaure Salz wird von Wasser zerlegt. Beim Kochen in Pottaschelösung mit Braunstein entsteht 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril (*S.* 672).

**2.4.6-Tris-acetamino-5-acetoxy-isophthalsäure**  $C_{16}H_{17}O_8N_3 = CH_3 \cdot CO \cdot O \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3$ . *B.* Beim Erwärmen von 2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure mit Essigsäureanhydrid (*NIETZKI*, *PETRI*, *B.* 33, 1797). — *F.*: 208°.

**2.4.6-Tris-acetamino-5-oxy-isophthalsäure-mononitril**, **2.4.6-Tris-acetamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure**  $C_{14}H_{14}O_8N_4 = HO \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3)_3(CN) \cdot CO_2H$ . *B.* Man reduziert 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril (*S.* 672) mit Zinnchlorür und Salzsäure und behandelt die entstandene (nicht näher beschriebene) 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure mit Acetanhydrid + Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinnchlorür (*N.*, *P.*, *B.* 33, 1794).

**3. Aminoderivat der Oxyterephthalsäure**  $C_8H_8O_5 = HO \cdot C_6H_3(CO_2H)_2$  (*Bd.* X, S. 506).

**5-Amino-2-oxy-terephthalsäure**  $C_8H_7O_5N$ , s. nebenstehende Formel.  
 B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von Nitroterephthalsäure (Bd. IX, S. 851) in 5–10 Tln. konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 26, 1851). — Orangegelbe Kryställchen. In heißem Wasser fast farblos löslich. Die wäßr. Lösung gibt mit Eisenchlorid rotbraune Färbung.



## 2. Aminoderivate der $\alpha$ -Oxy-phenylmalonsäure (Phenyltartronsäure) $C_9H_8O_5 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ (Bd. X, S. 510).

**2.4.6-Trinitro-3-anilino-phenyltartronsäure-diäthylester**  $C_{19}H_{18}O_{11}N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man gibt zu festem 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylester (Bd. X, S. 510) überschüssiges Anilin und läßt das Gemisch einige Minuten stehen (JACKSON, BENTLEY, Am. 14, 347).

Existiert in zwei Formen. Orangerote, bei 143° schmelzende Prismen oder gelbe, bei ca. 122° schmelzende Nadeln. Die orangerote Form wird erhalten, wenn man den rohen Ester aus alkoh. Lösung bei 50–70° auskrystallisieren läßt; sie ist sehr leicht löslich in Aceton, leicht löslich in heißem Benzol, ziemlich leicht in heißem Alkohol, löslich in Äther, Chloroform, kaltem Alkohol, schwer in kaltem Benzol, kaltem Eisessig, sehr wenig löslich in Schwefelkohlenstoff, siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Ligroin. Die gelbe Form wird gewonnen durch Lösen des rohen Esters in Eisessig und darauffolgendes Fällen der Lösung mit Wasser; sie ist in den verschiedenen Lösungsmitteln etwas leichter löslich als die orangerote Form. Durch langsame Erhitzen auf 100°, durch Kochen mit Wasser oder durch Umkrystallisieren aus Alkohol bei 50–70° wird die gelbe Form in die orangerote umgewandelt.

$Na_3C_{19}H_{18}O_{11}N_4$ . Dunkelbraune amorphe Masse. Löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther, unlöslich in Benzol. —  $KC_{19}H_{17}O_{11}N_4$ . Braunschwarz, amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther, unlöslich in Benzol.

Nitrit  $C_{19}H_{17}O_{10}N_5 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H(NO_2)_3 \cdot C(O \cdot NO)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Man übergießt ein Gemisch aus dem Nitrit des 3-Brom-2.4.6-trinitro-phenyltartronsäure-diäthylesters (Bd. X, S. 510) und Äther mit Anilin (JACKSON, BENTLEY, Am. 14, 342). — Rote Rhomboeder (aus Chloroform + Alkohol). Schmilzt bei 119° unter Zersetzung. Unlöslich in Ligroin, sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, schwer in Äther und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform.

**4-Amino-phenyltartronsäure**  $C_9H_8O_5N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$  (Syst. No. 3775), erhältlich aus Alloxan und Anilin, durch Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Krystallinisch. Färbt sich von 150° an dunkel, zersetzt sich bei 215–220°; leicht löslich in verd. Mineralsäuren (B. & S., D. R. P. 112174). — Das Monokaliumsalz gibt mit Braunstein unter Entwicklung von Kohlendioxyd 4-Amino-phenylglyoxylsäure (S. 651) (B. & S., D. R. P. 117021; C. 1901 I, 237). Beim Erhitzen von 4-Amino-phenyltartronsäure mit Arylaminen und deren salzsauren Salzen in Gegenwart eines Oxydationsmittels entstehen Triphenylmethanfarbstoffe (B. & S., D. R. P. 120465; C. 1901 I, 1129).

**4-Methylamino-phenyltartronsäure**  $C_{10}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der aus Alloxan und Methylanilin erhältlichen Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3$  (Syst. No. 3775) durch Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Nadelchen oder Prismen. Färbt sich bei 120° gelb, sintert bei 140°, zersetzt sich bei ca. 180°.

**4-Dimethylamino-phenyltartronsäure**  $C_{11}H_{13}O_5N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Analog der der 4-Amino-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Prismen. Zersetzt sich bei 109–110°.

**4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-dimethylester**  $C_{15}H_{17}O_5N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) und Dimethylanilin in Eisessig bei 100° (GUYOT, MICHEL, C. r. 148, 230). — Prismen. F: 115°. — Kondensiert sich mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid zu 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmalonsäure-dimethylester (S. 569).

**4-Dimethylamino-phenyltartronsäure-diäthylester**  $C_{17}H_{19}O_5N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Mesoxalsäure-diäthylester und Dimethylanilin in Eisessig bei 100° (G., M., C. r. 148, 230). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 76,5°.



**4-Äthylamino-phenyltartronsäure**  $C_{11}H_{13}O_5N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der aus Alloxan und Äthylanilin erhältlichen Verbindung  $OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3775) durch Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Sinterf bei 125° und zersetzt sich gegen 163°.

**4-Diäthylamino-phenyltartronsäure**  $C_{13}H_{17}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Analog der der vorangehenden Verbindung (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Nadelchen. Zersetzt sich bei 107–108°.

**4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-dimethylester**  $C_{15}H_{21}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot CH_3)_2$ . B. Aus Mesoxalsäure-dimethylester (Bd. III, S. 768) und Diäthylanilin in Eisessig bei 100° (GUYOT, MICHEL, C. r. 148, 230). — Nadeln. F: 103°.

**4-Diäthylamino-phenyltartronsäure-diäthylester**  $C_{17}H_{23}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus Mesoxalsäure-diäthylester und Diäthylanilin in Eisessig bei 100° (G., M., C. r. 148, 230). — Prismen. F: 45°.

**4-Anilino-phenyltartronsäure**  $C_{16}H_{13}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der aus Alloxan und Diphenylamin erhältlichen Verbindung  $OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3775) durch Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Nadelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 125–127°.

**4-Benzylamino-phenyltartronsäure**  $C_{18}H_{15}O_5N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der aus Alloxan und Benzylanilin erhältlichen Verbindung  $OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3775) und Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Pulver. Schmilzt bei 137° unter Aufschäumen.

**N.N'-Äthylen-bis-[4-amino-phenyltartronsäure]**  $C_{20}H_{20}O_{10}N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2]_2$ . B. Aus der aus Alloxan und N.N'-Diphenyl-äthylendiamin (Bd. XII, S. 543) erhältlichen Verbindung  $\left[OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_2 -\right]_2$  (Syst. No. 3775) durch Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Kugelige Krystalle. Färbt sich beim Erhitzen auf 300° dunkelbraun, zersetzt sich oberhalb 400°, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Alkalien und Mineralsäuren.

**2-Chlor-4-amino-phenyltartronsäure**  $C_7H_5O_5NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der aus Alloxan und 3-Chlor-anilin erhältlichen Verbindung  $OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C(OH) \cdot C_6H_3Cl \cdot NH_2$  (Syst. No. 3775) und Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Nadelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 198–199°.

**3. Aminoderivat der  $\alpha$ -Oxy-m-tolylmalonsäure (m-Tolyltartronsäure)**  $C_{10}H_{10}O_5 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ .

**4-Amino-3-methyl-phenyltartronsäure**  $C_{10}H_{11}O_5N = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . B. Aus der aus Alloxan und o-Toluidin erhältlichen Verbindung  $OC<\begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix}>C(OH) \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot CH_3$  (Syst. No. 3775) durch Alkali (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; C. 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Zersetzt sich bei 194–195°.

#### d) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_5$ .

**Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_{15}H_{16}O_5$ .**

**1. Aminoderivat der  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]- $\alpha,\alpha'$ -diäthyliden-glutarsäure**  $C_{15}H_{16}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CO_2H) : CH \cdot CH_3]_2$ .

$\beta$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\alpha,\alpha'$ -bis-[ $\alpha$ -amino-äthyliden]-glutarsäure-dinitril, Anisal-bis-[amino-crotonsäure-nitril]  $C_{15}H_{15}ON_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[C(CN) : C(NH_2) \cdot CH_3]_2$  ist desmotrop mit Anisal-bis-[imino-buttersäure-nitril]  $CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH[CH(CN) : C(NH) \cdot CH_3]_2$ , Bd. X, S. 1039.

**2. Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyliden- $\alpha'$ -[ $\alpha$ -oxy-äthyliden]-glutarsäure**  $C_{15}H_{16}O_5 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CO_2H) : C(OH) \cdot CH_3$ .

$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]- $\alpha'$ -[ $\alpha$ -oxy-äthyliden]-glutarsäure-diäthylester  $C_{25}H_{30}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CH_3) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(OH) \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -phenylimino-äthyl]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester  $C_6H_5 \cdot N : C(CH_3) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CH_3$ , Bd. XII, S. 538.

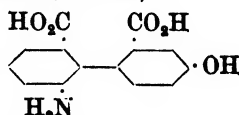
3. *Aminoderivat der 1-Methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)*  $C_{15}H_{18}O_5 = HO \cdot C_6H_5(C_6H_5)(CH_3)(CO_2H)_2$ .

5-Amino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexen-(4)-ol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester  $C_{19}H_{22}O_5N = C_6H_5 \cdot HC < \begin{matrix} CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(CH_3)(OH) \\ C(CO_2 \cdot C_2H_5) = C(NH_2) \end{matrix} > CH_3$  ist desmotrop mit 5-Imino-1-methyl-3-phenyl-cyclohexanol-(1)-dicarbonsäure-(2.4)-diäthylester, Bd. X, S. 1026.

## e) Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-18}O_5$ .

1. *Aminoderivat der 4-Oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2') (4-Oxy-diphensäure)*  $C_{14}H_{10}O_5 = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 527).

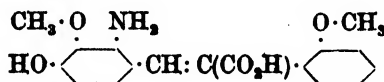
6'-Amino-4-oxy-diphenyl-dicarbonsäure-(2.2'), 6'-Amino-4-oxy-diphensäure<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{11}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Verkochen der wäßr. Lösung des aus 5 g 4.6'-Diamino-diphensäure (S. 567), 50 cem 15%iger Salzsäure und 2,6 g Natriumnitrit erhaltenen Diazoniumchlorids (J. SCHEM., SCHALL, B. 38, 3773). — Gelbliche Nadeln. Schmilzt bei 312—313° unter Gasentwicklung. Schwer löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkalilauge mit roter Farbe löslich. — Silbersalz. Fleischfarbener Niederschlag.



2. *Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren  $C_{15}H_{12}O_5$ .*

1. *Aminoderivate der  $\alpha$ -[2-Oxy-phenyl]- $\beta$ -[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure*  $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. X, S. 527).

$\alpha$ -[2-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-4-oxy-3-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-4-oxy-3-methoxy- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{17}H_{17}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-3-methoxy-4-acetoxy- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure (2'-Nitro-2.3'-dimethoxy-4'-acetoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, B. 38, 179). — Gelbe spröde Masse, die bei 60° sintert und gegen 90° schmilzt. — Geht durch mehrstündiges Kochen mit Toluol in 7-Oxy-8-methoxy-3-[2-methoxy-phenyl]-carbostryl (Syst. No. 3176) über.

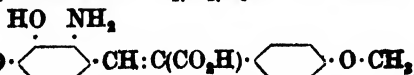


$\alpha$ -[2-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[2-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{18}H_{18}O_5N = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 527) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORR, BUSCH, B. 40, 2002). — Gelbliche Rhomboeder (aus Alkohol). Sintert bei 180°, schmilzt bei 189—190° (korr.). — Liefert eine Diazoverbindung, aus der bei der Zersetzung mit Kupferpulver 3.4.8-Trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531) entsteht.

$\alpha$ -[5-Brom-2-methoxy-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-3.4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3.4-dimethoxy- $\alpha$ -[5-brom-2-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{18}H_{16}O_5NBr = H_2N \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3)_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_3Br \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat und Ammoniak (KNORR, HÖRLEIN, B. 42, 3502). — Gelbe Flocken (aus Ammoniak durch Eisessig). — Läßt sich durch Erwärmen ihrer Diazoverbindung in 5-Brom-3.4.8-trimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 532) überführen.

2. *Aminoderivate der  $\alpha$ -[4-Oxy-phenyl]- $\beta$ -[3.4-dioxy-phenyl]-acrylsäure*  $C_{15}H_{12}O_5 = (HO)_2C_6H_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. X, S. 528).

$\alpha$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-3-oxy-4-methoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3-oxy-4-methoxy- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{17}H_{17}O_5N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-4-methoxy-3-acetoxy- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure (2'-Nitro-4.4'-dimethoxy-



<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von CHRISTIE, HOLDERNESS, KENNER, Soc. 1926, 671; KUHN, ALBRECHT, A. 455 [1927], 281 und einer Privatmitteilung von J. SCHMIDT.

3'-acetoxy-stilben- $\alpha$ -carbonsäure, Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat und Ammoniak (PSCHORE, SNEYDEL, STÖHRER, B. 35, 4408). — Nadeln (aus Wasser). F: 150—152°. Färbt sich in feuchtem Zustande oder in neutralen Lösungen rasch braun. — Geht durch Diazotieren und Behandlung der Diazoverbindung mit Alkalilauge in 4-Oxy-3,6-dimethoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531) über.

$\alpha$ -[4-Methoxy-phenyl]- $\beta$ -[2-amino-3,4-dimethoxy-phenyl]-acrylsäure, 2-Amino-3,4-dimethoxy- $\alpha$ -[4-methoxy-phenyl]-zimtsäure  $C_{18}H_{18}O_6N = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3)_2 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 528) mit Ferrosulfat + Ammoniak (P., S., Str., B. 35, 4405). — Gelbe Prismen (aus Chloroform + Ligroin), Tafeln (aus Alkohol). F: 176—177° (korr.). Löslich in ca. 3 Tln. siedendem absolutem, bzw. in ca. 20 Tln. siedendem 40%igem Alkohol; leicht löslich in Benzol, Chloroform, sehr wenig in Äther, Ligroin, Wasser. Geht partiell schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, vollständig durch Erwärmen mit Acetanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure in 7,8-Dimethoxy-3-[4-methoxy-phenyl]-carbostyryl (Syst. No. 3176) über. Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der entstandenen Diazoverbindung in 3,4,6-Tri-methoxy-phenanthren-carbonsäure-(9) (Bd. X, S. 531) überführen.

3. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure  $C_{16}H_{14}O_5 = (HO)_2C_{15}H_{10} \cdot CO_2H$ . Colchicinsäure  $C_{16}H_{14}O_5N = H_2N \cdot C_{15}H_9(OH)_3 \cdot CO_2H$  und Colchicin sowie Derivate s. Syst. No. 4780.

## 4. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

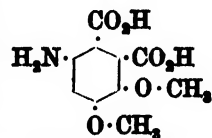
### Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_6$ .

#### 1. Aminoderivate der Oxy-carbonsäuren $C_8H_6O_6$ .

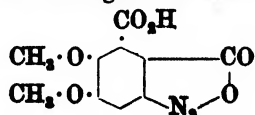
1. *Aminoderivate der 3,4-Dioxy-phthalsäure*  $C_8H_4O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$  (Bd. X, S. 543).

6-Amino-3,4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Amino-hemipinsäure<sup>1)</sup>  $C_{10}H_{11}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Bariumsalz entsteht beim Kochen des Bariumsalzes der Anhydro-6-amino-hemipinsäure

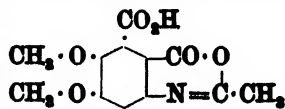
$(CH_3 \cdot O)_2C_6H(CO_2H) \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown N \end{matrix} O$  (Syst. No. 4329) mit überschüssigem Baryt-



wasser (PRINZ, J. pr. [2] 24, 365). Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln von 6-Nitro-hemipinsäure (Bd. X, S. 549) mit Ferrosulfat und Natronlauge (GÄRTNER, B. 19, 2305). — Die freie Aminohemipinsäure ist sehr unbeständig; ihre wäßr. Lösung ist gelb und fluoresciert grün; sie zersetzt sich beim Abdampfen; reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte und Fehling'sche Lösung in der Wärme (G.). Liefert mit salpetriger Säure die Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2201) (G.). —  $Na_2C_{10}H_9O_6N + 3H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol (G.). —  $CuC_{10}H_9O_6N + 7H_2O$ . Grüner schleimiger Niederschlag, der aus einer heißen Kupfervitriollösung in grünen Nadeln krystallisiert. Wird bei 100—110° wasserfrei unter Bräunung (G.). —  $BaC_{10}H_9O_6N$ . Goldglänzende Flitter (G.). Unlöslich in Wasser (P.).



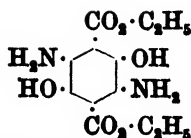
6-Acetamino-3,4-dimethoxy-phthalsäure, 6-Acetamino-hemipinsäure  $C_{12}H_{13}O_6N = (CH_3 \cdot O)_2C_6H(NH \cdot CO \cdot CH_3)(CO_2H)_2$ . B. Man erhitzt 6-amino-hemipinsäures Natrium Minuten zum Sieden, versetzt nach dem Erkalten mit viel Wasser und erwärmt die abgeschiedene Verbindung der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4329) kurze Zeit mit Alkali; die alkalische Lösung liefert beim Ansäuern 6-Acetamino-hemipinsäure (LIEBERMANN, B. 19, 2920). — Nadeln mit 1  $H_2O$ . Wird bei 150° gelb und schmilzt bei 160—170° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser. Die Lösungen fluorescieren nicht. — Wird bei längerem Erhitzen auf 125° wieder zu der Verbindung der vorstehenden Formel anhydriert.



2. *Aminoderivate der 2,5-Dioxy-terephthalsäure*  $C_8H_4O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO_2H)_2$  (Bd. X, S. 554).

<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Hemipinsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 543.

**3.6-Diamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester, 3.6-Diamino-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester**  $C_{18}H_{16}O_4N_2$ , nebenstehende Formel bezw. desmotrope Formen. *B.* Beim Behandeln von mit Alkohol übergossenem 3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 672) mit Zinn und Salzsäure; man zerlegt das auskrystallisierte Hydrochlorid durch Natriumäthylat (BÖNIGER, *B.* 21, 1762). — Rote Nadeln. Zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Sehr unbeständig, oxydiert sich sehr leicht, momentan beim Schütteln der alkal. Lösung mit Luft zu 3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester. —  $C_{18}H_{16}O_4N_2 + 2HCl$ . Citronengelbe Nadeln. Wird durch Wasser zersetzt. —  $C_{18}H_{16}O_4N_2 + SnCl_4 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln.



**3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester**  $C_{20}H_{20}O_6N_2 = (HO)_2C_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3.6-Diamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters und 2 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (BÖNIGER, *B.* 21, 1764). — Farblose Nadelchen (aus Alkohol). *F.*: 236°. Leicht löslich in Natronlauge.

**3.6-Bis-acetamino-2.5-diacetoxy-terephthalsäure-diäthylester**  $C_{20}H_{20}O_{10}N_2 = (CH_3 \cdot CO \cdot O)_2C_6(NH \cdot CO \cdot CH_3)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . *B.* Aus dem Hydrochlorid des 3.6-Diamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylesters oder aus dem 3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester bei längerem Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (BÖNIGER, *B.* 21, 1764). — Farblose Krystalle (aus Eisessig). *F.*: 206°. Löst sich in Natronlauge, dabei aber in 3.6-Bis-acetamino-2.5-dioxy-terephthalsäure-diäthylester übergehend.

**3. Aminoderivat der 2.6-Dioxy-terephthalsäure ( $\beta$ -Resodicarbonsäure)**  $C_8H_6O_6 = (HO)_2C_6H_4(CO_2H)_2$  (Bd. X, S. 550; vgl. Berichtigung dazu in Bd. XII, S. 1436).

**5-Nitro-3-amino-2.6-dioxy-terephthalsäure-äthylester-(1)-nitril-(4), 5-Nitro-3-amino-2.6-dioxy-4-cyan-benzoesäure-äthylester**  $C_{10}H_8O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Lösen von 5-Nitro-3-hydroxylamino-2-oxy-4-cyan-benzoesäure-äthylester (Syst. No. 1939) in konz. Schwefelsäure (BORSCHKE, GAHRTZ, *B.* 38, 3541). — Gelbe oder braunrote Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 199–200°. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol. —  $NH_4C_{10}H_8O_6N_2$ . Rote Nadeln.



**2. Aminoderivate der 3.α-Dioxy-phenylmalonsäure (3-Oxy-phenyltartronsäure)**  $C_9H_8O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ .

**4-Amino-3-methoxy-phenyltartronsäure**  $C_{10}H_{11}O_6N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus der Verbindung

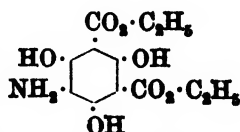
$OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot NH_2$  (Syst. No. 3775), er-  $CH_3 \cdot O$   $H_2N \cdot \langle \text{Benzene Ring} \rangle \cdot C(OH)(CO_2H)_2$  halten aus o-Anisidin (Bd. XIII, S. 358) und Alloxan (Syst. No. 3627), und Alkali (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 112174, 120375; *C.* 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Prismen. Färbt sich bei 150° gelb und zersetzt sich bei 187–188°.

**4-Amino-3-äthoxy-phenyltartronsäure**  $C_{11}H_{13}O_6N = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . *B.* Analog der der vorangehenden Verbindung (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Nadelchen. Färbt sich bei 140° gelb und zersetzt sich bei 175° (B. & S., D. R. P. 112174).

**4-Methylamino-3-methoxy-phenyltartronsäure**  $C_{11}H_{13}O_6N = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot C(OH)(CO_2H)_2$ . *B.* Analog derjenigen der 4-Amino-3-methoxy-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 112174, 120375; *C.* 1900 II, 790; 1901 I, 1127). — Nadeln. Färbt sich bei 120° gelb und zersetzt sich bei 135°.

## 5. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 7 Sauerstoffatomen.

**5-Amino-2.4.6-trioxy-isophthalsäure-diäthylester, Aminophloroglucindicarbonsäure-diäthylester**  $C_{18}H_{16}O_7N$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Nitro-phloroglucindicarbonsäure-diäthylester (Bd. X, S. 578) in Alkohol mit Zink und konz. Salzsäure auf dem Wasserbad (LEUCUS, GEMERON, *B.* 41, 4183). — Kaum gefärbte Nadeln (aus Methylalkohol). *F.*: 96–97°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform, Eisessig und Benzol, ziemlich leicht in Äther, heißem Methylalkohol und Äthylalkohol, schwer in Petroläther, sehr wenig in Wasser. Leicht löslich in Alkali, gibt beim Erwärmen damit Ammoniak ab. —  $C_{18}H_{16}O_7N + HCl$ . Nadeln. Schmilzt gegen 209° (korr.) unter Zersetzung; löslich in etwa 160 Th. heißem Alkohol.



## 6. Aminoderivat einer Oxy-carbonsäure mit 10 Sauerstoffatomen.

$\delta$ -Anisalamino- $\beta,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]-butan- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tetracarbonsäure- $\alpha,\gamma$ -diäthylester- $\alpha,\gamma$ -dinitril,  $\delta$ -Anisalamino- $\beta,\delta$ -bis-[4-methoxy-phenyl]- $\alpha,\gamma$ -dicyanbutan- $\alpha,\gamma$ -dicarbonsäure-diäthylester  $C_{24}H_{28}O_8N_4 = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot CH : N \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(CN)(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CH(CN) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. Anis-hydramid (Bd. VIII, S. 75) und 2 Mol.-Gew. Cyanessigester in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (BECCARI, C. 1902 II, 740). — Krystalle (aus Alkohol). Schmilzt bei 174° unter Ammoniakentwicklung. Unlöslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol, Äther, leicht in Benzol.

## M. Amino-oxo-carbonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_3$ .

5-p-Toluidino-1.1-dimethyl-cyclohexen-(4)-on-(3)-carbonsäure-(3)-methylester  $C_{17}H_{21}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \cdot C(CH_3)_2 \\ \text{CH} \end{smallmatrix} \text{CO} \cdot CH_3$  ist desmotrop mit 5-p-Tolylimino-1.1-dimethyl-cyclohexanon-(3)-carbonsäure-(2)-methylester, Dimethyldihydroresorcyssäure-methylester-mono-p-tolylimid Bd. XII, S. 971.

#### b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ .

1. Aminoderivate der Campheryliden-(3)-essigsäure  $C_{13}H_{16}O_3 = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  (Bd. X, S. 653).

Amino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Camphoformenamincarbonsäure“  $C_{13}H_{17}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : C(NH_2) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  bzw. ihr Amid sind desmotrop mit Imino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 798, bzw. deren Amid, Bd. X, S. 800.

Methylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Methylcamphoformenamincarbonsäure“  $C_{13}H_{19}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : C(NH \cdot CH_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  bzw. ihr Methyramid sind desmotrop mit Methylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 798, bzw. deren Methylamid, Bd. X, S. 801.

Äthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Äthylcamphoformenamincarbonsäure“  $C_{14}H_{21}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : C(NH \cdot C_2H_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  bzw. ihr Äthylamid sind desmotrop mit Äthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 799, bzw. deren Äthylamid, Bd. X, S. 801.

Anilino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „Phenylcamphoformenamincarbonsäure“  $C_{13}H_{17}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  bzw. ihr Äthylester und ihr Anilid sind desmotrop mit Phenylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure bzw. deren Äthylester und Anilid, Bd. XII, S. 526, 527.

m-Toluidino-[campheryliden-(3)]-essigsäure, „m-Tolylcamphoformenamincarbonsäure“  $C_{17}H_{23}O_3N = C_8H_{14} \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : C(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{smallmatrix}$  ist desmotrop mit m-Tolylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 868.

**p - Toluidino - [campheryliden - (3)] - essigsäure**, „p - Tolyecamphoformenamin-carbonsäure“  $C_{19}H_{23}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit p-Tolylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 971.

**Benzylamino - [campheryliden - (3)] - essigsäure**, „Benzylcamphoformenamin-carbonsäure“  $C_{19}H_{23}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit Benzylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 1066.

**$\alpha$ -Naphthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure**, „ $\alpha$ -Naphthylcamphoformenamin-carbonsäure“  $C_{21}H_{25}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 1250.

**$\beta$ -Naphthylamino-[campheryliden-(3)]-essigsäure**, „ $\beta$ -Naphthylcamphoformenamin-carbonsäure“  $C_{21}H_{25}O_2N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Naphthylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XII, S. 1303.

**[4-Oxy-anilino]-[campheryliden-(3)]-essigsäure**, „p-Oxyphenylcamphoformenamin-carbonsäure“  $C_{18}H_{21}O_4N = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit [4-Oxy-phenylimino]-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. XIII, S. 497.

**Benzamidino - [campheryliden - (3)] - essigsäure**  $C_{19}H_{24}O_4N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{NH} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) : \text{NH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} (?)$ . Diese Formel entspricht einer desmotropen Form des Benzamidinderivats der Campheroxalsäure, Bd. X, S. 799.

**Ureido - [campheryliden - (3)] - essigsäure**, „Aminoformyl-camphoformenamin-carbonsäure“  $C_{13}H_{18}O_4N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit Aminoformylimino-[campheryl-(3)]-essigsäure, Bd. X, S. 799.

**[4'-Amino-diphenyl-(4-amino)-[campheryliden-(3)]-essigsäure**  $C_{24}H_{28}O_2N_2 = C_8H_{14} \begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} : \text{C}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H} \end{array}$  ist desmotrop mit [4'-Amino-diphenyl-(4-imino)-[campheryl-(3)]-essigsäure (Benzidinderivat der Campheroxalsäure), Bd. XIII, S. 232.

## 2. Aminoderivat einer oxo-carbonsäure $C_{15}H_{21}O_3$ .

**Aminoderivat**, hergestellt aus Santonsäureäthylester-monoxim  $C_{17}H_{21}O_3N = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ <sup>1)</sup>. B. Man erhitzt ein Gemisch aus 15 g Santonsäureäthylester-monoxim (Bd. X, S. 810), 1 l Alkohol, 2 l Wasser und 100 ccm 60%iger Essigsäure auf 70–80° und trägt dann je 400 g 5%iges Natriumamalgam und 100 ccm Essigsäure ein, bis 5 kg des Amalgams verbraucht sind; man verdunstet die filtrierte Lösung unter vermindertem Druck, behandelt den Rückstand mit Wasser, übersättigt die abfiltrierte wäßr. Lösung mit festem Natriumcarbonat und schüttelt mit Äther aus; die äther. Lösung gibt an sehr verd. Salzsäure den Aminosäureester ab (FRANCESCOINI, G. 22 I, 191). — Tafeln (aus Äther). F: 140–141°. Sehr schwer löslich in Wasser, mäßig in Alkohol und Äther.  $[\alpha]_D^{25} : +131,34^\circ$  (in absol. Alkohol; 0,5282 g in 25 ccm des Lösungsmittels). Reagiert in wäßr. Lösung stark alkalisch. — Durch Einw. von Natriumnitrit in essigsaurer Lösung und Behandeln des ausgeschiedenen Öles mit alkoh. Barytlösung erhält man Hyposantonsäure (Bd. X, S. 724).

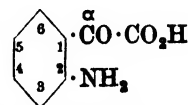
<sup>1)</sup> Zur Frage der Konstitution dieser Verbindung vgl. die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten über die Konstitution des Santonins von CLEMO, HAWORTH, WALTON, Soc. 1929, 2368; 1930, 1110; CLEMO, HAWORTH, Soc. 1930, 2579; und von RUZICKA, EICHENBERGER, Helv. chim. Acta 13, 1117.



c) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-10}O_3$ .I. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_8H_6O_3$ .

1. *Aminoderivate der Benzoylamelsäure (Phenylglyoxylsäure)*  $C_8H_6O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 654).

**2-Amino-benzoylamelsäure, 2-Amino-phenylglyoxylsäure, Isatinsäure**  $C_8H_6O_3N$ , s. nebenstehende Formel; die Stellsbezeichnung gilt auch für die in diesem Handbuch gebrauchten, vom Namen „Isatinsäure“ abgeleiteten Namen. B. Salze der Isatinsäure entstehen beim Behandeln von 2-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 664) mit Ferrosulfat in überschüssigem Alkali (CLAISEN, SHADWELL, B. 12, 353), durch Einw. von Natriumhypochloritlösung auf Phenylglyoxylsäure-o-carbonsäureamid (Bd. X, S. 859) in n-Natron-



lauge (GABRIEL, COLMAN, B. 33, 1000), beim Erwärmen von Anthroxansäure  $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{O} \end{array}$

(Syst. No. 4308) mit Ferrosulfat in ammoniakalischer Lösung (SCHILLINGER, WLEÜGEL, B. 16, 2224), beim Erhitzen von Isatin (Syst. No. 3206) mit Kalilauge (ERDMANN, J. pr. [1] 24, 13; LAURENT, A. ch. [3] 3, 376). Man isoliert die Isatinsäure durch Zerlegen ihres Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten der filtrierten Lösung im Vakuum (E.). — Die Säure bildet ein weißes, flockiges, kaum krystallinisches Pulver, das sich in kaltem Wasser völlig löst (E.). Elektrische Leitfähigkeit: DEUSSEN, HELLER, NÖTZEL, B. 40, 1303. — Die freie Säure ist sehr unbeständig; ihre wäbr. Lösung scheidet beim Erwärmen sofort Isatin ab (E.). Die wäbr. Lösung des Natriumsalzes gibt mit Ferrosulfat einen charakteristischen rotbraunen, mit Bleisalzen einen gelben Niederschlag (HELLER, B. 40, 1300). Durch Verdampfen einer Lösung von isatinsaurem Ammonium, hergestellt durch Umsetzung von isatinsaurem Kalium mit Ammoniumsulfat, bis zur Sirupkonsistenz erhält man Isatin-

[(2-amino- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -aminoformyl-benzyl)-imid-(3)]  $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{C}(\text{OH})(\text{CO} \cdot \text{NH}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CO} \\ \text{NH} \end{array}$

(Isamid, Amasatin; Syst. No. 3206) (LAURENT, J. pr. [1] 35, 116; vgl. L., A. ch. [3] 3, 488; J. pr. [1] 25, 460; REISSERT, HOPPMANN, B. 57 [1924], 975). Bei der Einw. von Methyljodid auf in Äther suspendiertes isatinsaures Silber wurden Isatin und N-Methyl-isatin (Syst. No. 3206) erhalten (HELLER, B. 40, 1299). Isatinsäure liefert bei der Kondensation mit Acetaldoxim (Bd. I, S. 608) in starker Kalilauge Chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3257) neben dem — nicht näher beschriebenen — Oxim der Isatinsäure (PFITZINGER, J. pr. [2] 66, 263). Kondensiert sich in alkal. Lösung mit Aceton zu 2-Methyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3258), mit Methyläthylketon zu 2,3-Dimethyl-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3259) (FR., J. pr. [2] 56, 314); analog verläuft die Reaktion mit Acetophenon, Desoxybenzoin, Brenztraubensäure und Acetessigsäure (FR., J. pr. [2] 38, 582; 56, 283). Die Kondensation mit Diaetonitril (Bd. III, S. 660) führt zu 2-Methyl-3-cyan-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3290) (v. WALTHER, J. pr. [2] 67, 504). —  $\text{NaC}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N}$ . Krystalle (H.). — Kaliumsalz. Farblose Prismen (aus Alkohol). Löslich in heißem Alkohol (E.). —  $\text{AgC}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (L., A. ch. [3] 3, 377). Gelbe Prismen oder Blättchen (E.). Löslich in Wasser (L., A. ch. [3] 3, 377). —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N})_2$  (bei 150°). Blättchen. Schwer löslich in Wasser und Alkohol (L., A. ch. [3] 3, 376; vgl. E.). —  $\text{Hg}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N})_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Hg}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$  (PETERS, B. 40, 238). B. Man löst 1 g Isatinquecksilber (Syst. No. 3206) in einer Lösung von 0,5 g Ätzkali, filtriert und neutralisiert mit 4,4 g 10%iger Schwefelsäure (PE.). Weiße bis hellgraue Blätter. Sehr hygroskopisch. Löslich in Pyridin mit gelber Farbe, in verd. Mineralsäuren und Essigsäure mit gelber, bald orange werdender, in kalter Natronlauge, Ammoniak- und Natriumcarbonat-Lösung mit schwachgelber Farbe. Verliert beim Erhitzen auf 100° Krystallwasser und färbt sich dabei hellrot; zersetzt sich bei weiterem Erhitzen unter Bildung von Isatin. —  $\text{HgC}_8\text{H}_4\text{O}_3\text{N} = \text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \cdot \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \cdot \text{Hg} \end{array} \text{O}$ . B. Durch Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung der vorangehenden Verbindung (PE.). Dunkelbraunes Pulver.

**2-Äthylamino-phenylglyoxylsäure, N-Äthyl-isatinsäure**  $C_{10}H_{10}O_3N = C_6H_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Salze der Säure entstehen beim Behandeln von N-Äthyl-isatin (Syst. No. 3206) mit Alkalilauge oder Barytwasser (BAEYER, B. 16, 2194), sowie beim Behandeln von 3,3-Dichlor-1-äthyl-oxindol  $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{CO}$  oder 3,3-Dibrom-1-äthyl-oxindol (Syst. No. 3183) mit Natronlauge (MICHAELIS, B. 30, 2813). — Die Säure existiert nicht im freien Zustande; beim Ansäuern der Salze scheidet sich sofort N-Äthyl-isatin aus (B.). —  $\text{NaC}_{10}H_{10}O_3N$ . Nadeln (M.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}H_{10}O_3N)_2$ . Gelbe Nadeln (B.).

**2-Propylamino-phenylglyoxylsäure, N-Propyl-isatinsäure**  $C_{11}H_{13}O_3N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Das Bariumsalz entsteht beim Kochen von N-Propyl-isatin (Syst. No. 3206) oder von 3,3-Dichlor-1-propyl-oxindol oder 3,3-Dibrom-1-propyl-oxindol (Syst. No. 3183) mit Barytwasser (MICHAELIS, B. 30, 2816). —  $Ba(C_{11}H_{13}O_3N)_2$ . Gelbe Nadeln. Geht beim Behandeln mit verd. Salzsäure sofort wieder in N-Propyl-isatin über.

**2-Acetamino-phenylglyoxylsäure, N-Acetyl-isatinsäure**  $C_{10}H_9O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Auflösen von N-Acetyl-isatin (Syst. No. 3206) in verdünnter kalter Natronlauge und sofortiges Fällen der Lösung mit verd. Schwefelsäure (SUDA, B. 11, 586; CAMPS, Ar. 237, 687). — Nadeln (aus Alkohol). F: 160°; schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in Alkohol, Äther und Benzol (S.). — Spaltet beim Kochen mit Salzsäure Isatin ab (S.). Wird in essigsaurer Lösung von Natriumamalgam zu 2-Acetaminomandelsäure (S. 600) reduziert (S.). Liefert beim Erhitzen mit Natronlauge 2-Oxy-chinolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3340), neben etwas Isatinsäure (C.). — Das Silbersalz und das Bleisalz sind weiße Niederschläge (S.).

**2-Benzamino-phenylglyoxylsäure, N-Benzoyl-isatinsäure**  $C_{15}H_{11}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von 1 Tl. 1-Benzoyl-chinolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3062) mit 2,5 Tln. Kaliumpermanganat und 50 Tln. Wasser (SCHOTTEN, B. 24, 773). Beim Schütteln einer alkal. Lösung von isatinsäurem Natrium mit Benzoylchlorid (SCH.). — Schwachgelbe Prismen (aus verd. Alkohol). Schmilzt bei 188° unter Wasserabgabe und Übergang in N-Benzoyl-isatin (Syst. No. 3206). —  $Ba(C_{15}H_{11}O_4N)_2 + aq$ . Prismen. Schwer löslich in heißem Wasser.

**2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure, N-Anilinoformyl-isatinsäure** bzw. **3-Phenyl-4-oxy-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)**  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \begin{matrix} C(OH)(CO_2H) - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ . Zur Konstitution vgl. REISSERT, SCHAAF, B. 59 [1926], 2496. — B. Bei gelindem Erwärmen von N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) mit verd. Kalilauge; man fällt die Lösung mit mäßig verd. Salzsäure (GUMPERT, J. pr. [2] 32, 285). — Krystalle. Schmilzt bei 170–180°, dabei in Wasser und N-Anilinoformyl-isatin zerfallend; wenig löslich in Wasser (G.). — Liefert bei längerem Kochen mit Alkohol 3-Phenyl-4-äthoxy-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4) (Syst. No. 3635); analog verläuft die Reaktion mit Methylalkohol (G.; R., SCH.).

**2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-imid, N-Anilinoformyl-isatinsäure-imid** bzw. **3-Phenyl-4-amino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(NH) \cdot CO_2H$  bzw.

$C_6H_5 \begin{matrix} C(NH_2)(CO_2H) - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ . B. Bei längerem Erwärmen von N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) mit alkoh. Ammoniak (GUMPERT, J. pr. [2] 32, 288). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 229° unter Gasentwicklung; schwer löslich in Alkohol; löst sich in verd. Natronlauge. — Liefert, mit Eisessig angerührt, beim Einleiten von salpetriger Säure eine krystallisierte Verbindung  $C_{14}H_{13}O_3N_2$ , die bei 270° noch nicht schmilzt und gegen konz. Natronlauge indifferent ist.

**2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-äthylimid, N-Anilinoformyl-isatinsäure-äthylimid** bzw. **3-Phenyl-4-äthylamino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{17}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot C_2H_5) \cdot CO_2H$  bzw.

$C_6H_5 \begin{matrix} C(NH \cdot C_2H_5)(CO_2H) - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ . B. Bei der Einw. einer 33%igen alkoh. Äthylaminlösung auf N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) (G., J. pr. [2] 32, 290). — Nadelchen. Schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Löslich in Alkalien.

**2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-oxim, N-Anilinoformyl-isatinsäure-oxim** bzw. **3-Phenyl-4-hydroxylamino-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)**<sup>1)</sup>  $C_{15}H_{13}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2H$  bzw.

$C_6H_5 \begin{matrix} C(NH \cdot OH)(CO_2H) - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$ . B. Aus N-Anilinoformyl-isatin (Syst. No. 3206) und salzsaurem Hydroxylamin (G., J. pr. [2] 32, 291). — Nadeln (aus Alkohol). F: 225°.

**2-[ω-Phenyl-ureido]-phenylglyoxylsäure-phenylhydrason, N-Anilinoformyl-isatinsäure-phenylhydrason** bzw. **3-Phenyl-4-[ω-phenyl-hydrazino]-2-oxo-chinazolin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-carbonsäure-(4)**  $C_{21}H_{19}O_3N_4 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot$

$C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  bzw.  $C_6H_5 \begin{matrix} C(NH \cdot NH \cdot C_6H_5)(CO_2H) - N \cdot C_6H_5 \\ | \\ NH - CO \end{matrix}$  s. Syst. No. 2065.

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung von REISSERT.

**5-Chlor-2-amino-phenylglyoxylsäure, 5-Chlor-isatinsäure**  $C_8H_5O_2NCl = H_2N \cdot C_6H_4Cl \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen von 5-Chlor-isatin (Syst. No. 3206) mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* [1] 19, 339; 24, 5). — Die freie Säure läßt sich nicht isolieren; bei Abscheidung aus ihren Salzen zerfällt sie schon in der Kälte in 5-Chlor-isatin und Wasser (E.). Beim Verdampfen einer Lösung von 5-chlor-isatinsäurem Ammonium, hergestellt durch Umsetzung von chlorisatinsäurem Kalium mit Ammoniumsulfat, bis zur Sirupkonsistenz erhält man 5-Chlor-isatin-[(5-chlor-2-amino- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -aminoformyl-benzyl)-imid-(3)] (Dichlorisamid; Syst. No. 3206) (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 119; vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 975). —  $KC_8H_5O_2NCl$ . Blaßgelbe Schuppen oder Nadeln (aus Alkohol) (E., *J. pr.* [1] 19, 340). —  $AgC_8H_5O_2NCl$ . Nadeln (aus Wasser) (E.; vgl. L., *A. ch.* [3] 3, 380). —  $Ba(C_8H_5O_2NCl)_2 + 3H_2O$ . Blaßgelbe Nadeln. Verliert bei 160° das Krystallwasser (E.). —  $Ba(C_8H_5O_2NCl)_2 + 3H_2O$ . Tiefgelbe Blätter. Verliert bei 100° Krystallwasser und ist bei 150–160° wasserfrei (E.). —  $Pb(C_8H_5O_2NCl)_2 + 2H_2O$ . Scharlachrote Körner (E.).

**3,5-Dichlor-2-amino-phenylglyoxylsäure, 3,5-Dichlor-isatinsäure**  $C_8H_3Cl_2O_2N = H_2N \cdot C_6H_2Cl_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . Zur Konstitution vgl. VILLIGER, *B.* 42, 3534. — B. Durch Auflösen von 3,5-Dichlor-isatin (Syst. No. 3206) in heißer Kalilauge; man fällt mit Salzsäure (ERDMANN, *J. pr.* [1] 19, 348; 24, 9). — Gelbes Pulver. Ziemlich löslich in Wasser (E.). Zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erwärmen mit Wasser auf 60° in 3,5-Dichlor-isatin und Wasser (E.). Durch Abdampfen einer Lösung des 3,5-dichlor-isatinsäuren Ammoniums, hergestellt durch Umsetzung von dichlorisatinsäurem Kalium mit Ammoniumsulfat, erhält man 5,7-Dichlor-isatin-[(3,5-dichlor-2-amino- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -aminoformyl-benzyl)-imid-(3)] (Tetrachlorisamid; Syst. No. 3206) (LAURENT, *J. pr.* [1] 35, 120; vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 975). —  $KC_8H_3Cl_2O_2N + H_2O$ . Blaßgelbe metallglänzende Nadeln und Blättchen. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol (E.). —  $Cu(C_8H_3Cl_2O_2N)_2$ . Karmoisinrotes Krystallpulver (E.). —  $AgC_8H_3Cl_2O_2N$ . Gelbliche Nadeln (aus Wasser) (E.). —  $Ba(C_8H_3Cl_2O_2N)_2 + 2H_2O$ . Goldglänzende Nadeln oder Blättchen (E., *J. pr.* [1] 19, 351).

**5-Brom-2-amino-phenylglyoxylsäure, 5-Brom-isatinsäure**  $C_8H_5O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht durch Erwärmen von 5-Brom-isatin (Syst. No. 3206) mit Alkalilauge (GERIOM, *J. pr.* [1] 95, 180, 257; *Z.* 1865, 591). — Die freie Säure zerfällt bei Isolierungsversuchen sofort in 5-Brom-isatin und Wasser (G.). Beim Eindampfen einer Lösung von 5-brom-isatinsäurem Ammonium, dargestellt durch Umsetzung von bromisatinsäurem Barium mit Ammoniumcarbonat, bis zur zähen Teigkonsistenz erhält man 5-Brom-isatin-[(5-brom-2-amino- $\alpha$ -oxy- $\alpha$ -carboxy-benzyl)-imid-(3)] (Dibromisamsäure; Syst. No. 3206) (G.; vgl. REISSERT, HOPPMANN, *B.* 57 [1924], 975). —  $NaC_8H_5O_2NBr$ . Gelbliche Nadeln (G.). —  $KC_8H_5O_2NBr$ . Hellgelbe Warzen (aus Alkohol) (G.). —  $Cu(C_8H_5O_2NBr)_2 + 2H_2O$ . Blutrote Körner (G.). —  $AgC_8H_5O_2NBr$ . Hellgelbe Nadeln (aus Wasser) (G.). —  $Ba(C_8H_5O_2NBr)_2 + 3H_2O$ . Hellgelbe Prismen. Krystallisiert auch mit 1  $H_2O$  (oder 2  $H_2O$ ) in dunkelgelben Tafeln und Nadeln (G.). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (G.). —  $Zn(C_8H_5O_2NBr)_2 + 2H_2O$ . Rote Krystallkörner (G.). —  $Pb(C_8H_5O_2NBr)_2 + 2H_2O$ . Scharlachrotes Krystallpulver (G.).

**3,5-Dibrom-2-amino-phenylglyoxylsäure, 3,5-Dibrom-isatinsäure**  $C_8H_3Br_2O_2N = H_2N \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von 3,5-Dibrom-isatin (Syst. No. 3206) mit Kalilauge (ERDMANN, *J. pr.* [1] 19, 360). — Gelbes, in Wasser lösliches Pulver; zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in 3,5-Dibrom-isatin und Wasser (E.). —  $KC_8H_3Br_2O_2N + H_2O$ . Strohgelbe Nadeln. In Wasser sehr schwer löslich (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2098).

**Äthylester**  $C_{10}H_9O_2NBr = H_2N \cdot C_6H_4Br \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Behandeln von 3,5-dibrom-isatinsäurem Silber mit Äthyljodid (BAEYER, OEKONOMIDES, *B.* 15, 2099). — Gelbe Tafeln (aus Benzol). F: 105°. Leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. — Liefert beim Erhitzen über die Schmelztemperatur 3,5-Dibrom-isatin. Wird von Alkalien und Säuren in der Wärme leicht verseift.

**5-Nitro-2-acetamino-phenylglyoxylsäure, N-Acetyl-5-nitro-isatinsäure**  $C_{10}H_9O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot CO \cdot CO_2H$ . Zur Formulierung vgl. RUPP, KERSTEN, *Helv. chim. Acta* 9 [1926], 579. — B. Beim Lösen von 1-Acetyl-5-nitro-isatin (Syst. No. 3206) in kalter verdünnter Kalilauge; man übersättigt mit Essigsäure und extrahiert mit Äther (SCHUBNIK, MARCHELEWSKI, *B.* 28, 546). — Hellgelbe Nadelchen (aus Benzol). Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther, schwer in Benzol (SCH., *M.*).

**3-Amino-benzoylameisensäure, 3-Amino-phenylglyoxylsäure**  $C_8H_7O_2N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen der 3-Nitro-phenylglyoxylsäure (Bd. X, S. 665) mit Ferrosulfat und Barytwasser auf dem Wasserbade; man scheidet die freie Säure durch Zusatz

von Salzsäure ab (CLAISEN, THOMPSON, *B.* 12, 1946). — Prismen und Nadeln (aus Wasser). Schmilzt unter Zersetzung partiell bei 270—280°; ist bei 300° noch nicht ganz verflüssigt. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem, fast unlöslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol. Starke Säure; ihre Salze werden durch Essigsäure nicht zerlegt. — Gibt beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure eine intensiv dunkelrote Färbung, die in Blauviolett übergeht. —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N}$ . Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser. —  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_3\text{N} + \text{HCl}$ . Leicht lösliche Prismen.

**4-Amino-benzoylameisensäure, 4-Amino-phenylglyoxylsäure**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{N} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der 4-Amino-phenyltartronsäure (S. 641) mit Braunstein in wäbr. Suspension (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* 1901 I, 237). — Gelbe Nadelchen oder braungelbe Lamellen (aus heißem Wasser). Bräunt sich gegen 170°, sintert gegen 190°, wird dann wieder hellgelb und zersetzt sich oberhalb 400°. Leicht löslich in heißem Alkohol und heißem Wasser, sehr wenig in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkalien, Ammoniak und Alkalicarbonaten, sowie bei gelindem Erwärmen in verd. Säuren. — Liefert ein aus 75%igem Alkohol in gelben Prismen krystallisierendes Phenylhydrazinderivat, das sich bei 160° orangegelb färbt und bei 163—164° unter Zersetzung schmilzt.

**4-Methylamino-phenylglyoxylsäure**  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_3\text{N} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Aus 4-Methylamino-phenyltartronsäure (S. 641) durch Oxydation (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* 1901 I, 238). Durch Kochen einer Lösung der aus Alloxan und Methylanilin erhältlichen Verbindung  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 3775) in n-Kalilauge mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd (*B. & S.*, D. R. P. 117168; *C.* 1901 I, 239). — Orangegelbe Prismen (aus Wasser). Sintert bei 140°, zersetzt sich bei 155—157° unter Aufschäumen; leicht löslich in heißem Wasser, kaltem Alkohol, Aceton, Essigester, schwer in kaltem Chloroform, Äther, Benzol (*B. & S.*, D. R. P. 117021; *C.* 1901 I, 237). — Liefert ein in Prismen krystallisierendes Phenylhydrazinderivat, das bei 164° unter Zersetzung schmilzt (*B. & S.*, D. R. P. 117021).

**4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . *B.* Der Äthylester entsteht beim Erwärmen von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Oxalsäure-äthylester-chlorid (Bd. II, S. 541) auf dem Wasserbade; man verseift den Äthylester mit Barytwasser oder alkoh. Natronlauge (MICHLER, HANHARDT, *B.* 10, 2081). Das Chlorid erhält man durch Zutropfen einer äther. Lösung von 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin zu einer eiskühlten Lösung von 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid (Bd. II, S. 542) in Äther und 15-stdg. Stehenlassen der Mischung in der Kälte; man verseift das Chlorid durch Wasser unter Zusatz von Soda (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3489). 4-Dimethylamino-phenyl-glyoxylsäure entsteht ferner durch Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der 4-Dimethylamino-phenyltartronsäure (S. 641) mit Quecksilberoxyd in wäbr. Suspension (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* 1901 I, 237). Bei der Oxydation von [4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester (S. 674) mit Cupriacetat in der Wärme (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* 148, 848). Durch Kochen einer Lösung der aus Alloxan und Dimethylanilin erhältlichen Verbindung  $\text{OC} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \\ \text{NH} \cdot \text{CO} \end{smallmatrix} \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2$  (Syst. No. 3775) in 2n-Kalilauge mit Bleidioxyd (*B. & S.*, D. R. P. 117168; *C.* 1901 I, 239). — Goldgelbe Blättchen (aus Methylalkohol, Eisessig oder Wasser). *F.*: 186—187° (Zers.) (STAU., STO.), 187° (*M.*, *H.*). Der Schmelzpunkt ändert sich bei längerem Aufbewahren (STAU., STO.). Löslich in Wasser und Alkohol, schwieriger in Chloroform und Äther (*M.*, *H.*). — Bei der Destillation im Vakuum bei 200°, beim Erhitzen mit Äther oder Petroläther im geschlossenen Rohr auf 200° oder mit Dimethylanilin auf 180° entsteht 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) (STAU., STO.). Wird beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° in Kohlenoxyd und 4-Dimethylamino-benzoesäure (S. 426) gespalten (STAU., STO.). Beim Erhitzen mit Anilin auf dem Wasserbade entsteht eine bei ca. 200° unter Zersetzung schmelzende Verbindung [vielleicht das Anil der 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure]; bei längerem Erhitzen mit Anilin auf 180° bildet sich unter Kohlendioxydentwicklung [4-Dimethylamino-benzal]-anilin (S. 33) (STAU., STO.). Liefert ein Phenylhydrazinderivat, das bei 175° sintert und bei 181° schmilzt (*B. & S.*, D. R. P. 117021). —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}$  (bei ca. 150°). Farblose Nadeln (*M.*, *H.*). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N})_2$  (bei ca. 150°). Farblose Blättchen (*M.*, *H.*).

**4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-methylester**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{CH}_3$ . *B.* Beim Hinzufügen von überschüssigem Methylalkohol zu einer äther. Lösung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorids (S. 652) (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3491). Entsteht auch aus [4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester (S. 674) bei der Oxydation mit Cupriacetat bei gewöhnlicher Temperatur (GUYOT, BADONNEL, *C. r.* 148, 848). — Hellgelbe Blättchen (aus Methylalkohol). *F.*: 108—109° (ST., ST.).

**4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-äthylester**  $C_{15}H_{19}O_5N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2C_2H_5$ . B. Entsteht neben 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylglykolsäure-äthylester (S. 630) beim Versetzen einer Lösung von 80 g Aluminiumchlorid in 150 g Äther mit einer Lösung von 30 g Oxalsäurediäthylester und 49 g Dimethylanilin in 150 g Äther (GUYOT, *C. r.* 144, 1051, 1120; *Bl.* [4] 1, 934, 938). Eine weitere Bildung s. im Artikel 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure. — Gelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 95° (MICHLER, HANHARDT, *B.* 10, 2082; G.). Nicht unzersetzt destillierbar; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol (M., H.). — Wird durch Barytwasser oder alkoh. Natronlauge zur entsprechenden Säure verseift (M., H.). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 120° entsteht unter Kohlenoxydentwicklung 4-Dimethylamino-benzoesäure (G.). Geht durch Kondensation mit Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid oder Phosphoroxychlorid in 4,4',4''-Tris-dimethylamino-triphenyllessigsäure-äthylester (S. 548) über (G.).

**4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorid**  $C_{10}H_{10}O_5NCl = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COCl$ . B. s. im Artikel 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure. — Ist nur in Lösung bekannt (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3489). — Die äther. Lösung gibt mit Wasser 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure, mit Methylalkohol den entsprechenden Methyl ester, mit Anilin das entsprechende Anilid (STAU., *Sto.*). Die aus 2 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid in Benzol hergestellte Lösung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorids zersetzt sich langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller bei 100° unter Kohlenoxydabspaltung und Bildung von 4-Dimethylamino-benzoylchlorid (S. 428) und etwas Krystallviolett (Ebd. XIII, S. 756); die aus 4 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. Oxalylchlorid in Benzol hergestellte Lösung liefert beim Erhitzen auf dem Wasserbade außer 4-Dimethylamino-benzoylchlorid und Krystallviolett noch 4,4'-Bis-dimethylamino-benzil (S. 174) (STAU., *Sto.*).

**4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-anilid**  $C_{15}H_{18}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Einw. von Anilin auf eine äther. Lösung des 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-chlorids (s. o.) unter Kühlung (STAUDINGER, STOCKMANN, *B.* 42, 3490). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 158—159°. — Hydrochlorid. Nadeln.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -phenylimino-phenylelessigsäure-nitril**, Anil des 4-Dimethylamino-benzoylcyanids, Phenyl- $[\mu$ -cyan-asomethin]-[4'-dimethylamino-phenyl]  $C_{18}H_{19}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Oxydation von 4-Dimethylamino- $\alpha$ -anilino-phenylelessigsäure-nitril (S. 477) mit Permanganat in Aceton (SACHS, LEWIN, *B.* 35, 3572). — Orangegelbe Prismen (aus Ligroin). F: 121°. Sehr leicht löslich. — Färbt in essigsaurer Lösung Wolle grünlichgelb.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -p-tolylimino-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Methyl-phenyl]- $[\mu$ -cyan-asomethin]-[4'-dimethylamino-phenyl]  $C_{17}H_{17}N_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CN$ . B. Analog derjenigen der vorhergehenden Verbindung (S., L., *B.* 35, 3573). — Gelbe Nadeln (aus Alkohol). F: 154—155°.

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -[2-methoxy-phenylimino]-phenylelessigsäure-nitril**, [2-Methoxy-phenyl]- $[\mu$ -cyan-asomethin]-[4'-dimethylamino-phenyl]  $C_{17}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . Gelbe Blättchen (aus Aceton). F: 148—149°; färbt in essigsaurer Lösung Wolle gelb (S., L., *B.* 35, 3574).

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -[4-methoxy-phenylimino]-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Methoxy-phenyl]- $[\mu$ -cyan-asomethin]-[4'-dimethylamino-phenyl]  $C_{17}H_{17}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \cdot CN$ . Orangegelbe Nadeln (aus Aceton). F: 133—134°; färbt Wolle tiefgelb (S., L., *B.* 35, 3574).

**4-Dimethylamino- $\alpha$ -[4-äthoxy-phenylimino]-phenylelessigsäure-nitril**, [4-Äthoxy-phenyl]- $[\mu$ -cyan-asomethin]-[4'-dimethylamino-phenyl]  $C_{18}H_{19}ON_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(:N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5) \cdot CN$ . Orangegelbe Säulen (aus Aceton). F: 133—134°; färbt Wolle gelb (S., L., *B.* 35, 3574).

**4-Äthylamino-phenylglyoxylsäure**  $C_{10}H_{11}O_5N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation des sauren Kaliumsalzes der 4-Äthylamino-phenyltartronsäure (S. 642) (BOHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; *C.* 1901 I, 238). Durch Oxydation der aus Alloxan und Äthylanilin erhältlichen Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3775) in alkal. Lösung (B. & S., D. R. P. 117168; *C.* 1901 I, 239). — Orangegelbe Lamellen oder Prismen (aus Benzol), gelbbraune Prismen (aus Wasser). Sintert bei 113°; zersetzt sich bei 116° unter Gasentwicklung. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, ziemlich leicht in Äther, leicht in kaltem Wasser (B. & S., D. R. P. 117021).

**4-Diäthylamino-phenylglyoxylsäure**  $C_{11}H_{13}O_5N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation des sauren Kaliumsalzes der 4-Diäthylamino-phenyltartronsäure (S. 642) mit Kaliumpermanganat (B. & S., D. R. P. 117021; *C.* 1901 I, 238). Durch Oxydation der aus Alloxan und Diäthylanilin erhältlichen Verbindung  $OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2$



(Syst. No. 3775) in alkal. Lösung (B. & S., D. R. P. 117168; C. 1901 I, 239). — Gelbe Prismen (aus Benzol + Ligroin). Sintert bei 104°, schmilzt bei 114—116° unter Gasentwicklung (B. & S., D. R. P. 117021). Sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester, Chloroform, Aceton, leicht in Äther und heißem Wasser; leicht löslich in Alkalien, Alkalicarbonaten und verd. Säuren (B. & S., D. R. P. 117021).

**4-Anilino-phenylglyoxylsäure**  $C_{14}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Bei der Oxydation des sauren Kaliumsalzes der 4-Anilino-phenyltartronsäure (S. 642) (B. & S., D. R. P. 117021; C. 1901 I, 238). — Amorph. Liefert ein aus verd. Alkohol in Prismen krystallisierendes Phenylhydrazinderivat, das sich bei 168° zersetzt.

**4-Methylbenzylamino-phenylglyoxylsäure**  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_2) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Durch Oxydation der (nicht näher beschriebenen) 4-Methylbenzylamino-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 117021; C. 1901 I, 239). Durch Kochen einer Lösung der aus Alloxan und Methylbenzylanilin erhältlichen Verbindung

$OC \begin{smallmatrix} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_2) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3775) in 2n-Natronlauge mit Quecksilberchlorid in Wasser (B. & S., D. R. P. 117168; C. 1901 I, 239). — Gelbe Nadeln (aus verd. Alkohol). Sintert bei 70°; schmilzt bei 85—87° unter geringer Gasentwicklung; leicht löslich in Alkohol, Essigester und Aceton, ziemlich löslich in Äther, schwer in heißem Wasser (B. & S., D. R. P. 117021).

**N,N'-Äthylen-bis-[4-amino-phenylglyoxylsäure]**  $C_{18}H_{15}O_6N_2 = [-CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H]_2$ . B. Beim Kochen des sauren Kaliumsalzes der N,N'-Äthylen-bis-[4-amino-phenyltartronsäure] (S. 642) mit Braunstein in heißer wäßriger Suspension (B. & S., D. R. P. 117021; C. 1901 I, 238). — Gelbbraune Krystallkörner (aus heißem Wasser). Sintert von 175° ab, schmilzt bei 205—208° unter Zersetzung. Ziemlich löslich in heißem Alkohol, sehr wenig in heißem Wasser.

## 2. Aminoderivate von Formylbenzoesäuren $C_8H_7O_3 = OHC \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

**Amino-formyl-benzoesäure (?)** aus **2-Amino-benzoesäure**  $C_7H_7O_3N(?) = H_2N \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2H(?)$ . B. Entsteht in geringer Menge durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen von 10 g 2-Amino-benzoesäure mit 20 g Kali in ca. 200 ccm Wasser und 14 g Chloroform (ELLIOTT, Soc. 77, 213<sup>1)</sup>). — Die Säure selbst konnte nicht isoliert werden, wohl aber das entsprechende Phenylhydrazon (Syst. No. 2065) und Semicarbazon (s. u.).

**Semicarbazon**  $C_8H_{10}O_3N_4 = H_2N \cdot C_6H_4(CH \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2) \cdot CO_2H(?)$ . B. Durch Einw. von salzsaurem Semicarbazid auf die aus 2-Amino-benzoesäure erhaltene Amino-formyl-benzoesäure (?) (E., Soc. 77, 215). — Grünlichgelbe mikroskopische Krystalle (aus Alkohol). F: 246°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol.

**Amino-formyl-benzoesäure (?)** aus **3-Amino-benzoesäure**  $C_7H_7O_3N(?) = H_2N \cdot C_6H_4(CHO) \cdot CO_2H(?)$ . B. Durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen von 10 g 3-Amino-benzoesäure mit 20 g Kali, 200 g Wasser und 14 g Chloroform; man übersättigt die filtrierte Lösung mit Essigsäure und läßt einige Stunden stehen (ELLIOTT, Soc. 69, 1515; vgl. E., Soc. 77, 213). — Amorpher gelber Niederschlag. Schmilzt nicht unterhalb 300°; unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol und Essigsäure; unzersetzt löslich in kalten Alkalien (E., Soc. 69, 1514). — Beim Kochen mit Wasser wird 3-Amino-benzoesäure abgespalten (E., Soc. 69, 1515). Reduziert FEHLINGSche Lösung (E., Soc. 69, 1514). Bei der Einw. von Phenylhydrazin entsteht N,N'-Diphenyl-formazan („Formazylwasserstoff“)  $C_{18}H_{15} \cdot N : N \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 2092) (RUHEMANN, Privatmitteilung). —  $Ba(C_8H_4O_3N)_2$  Niederschlag (E., Soc. 69, 1515).

## 2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_5O_3$ .

1. **Aminoderivat der Benzoylessigsäure**  $C_8H_5O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 672).

**$\alpha$ -Amino-benzoylessigsäure-äthylester**  $C_{11}H_{13}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Durch Reduktion des  $\alpha$ -Oximino-benzoylessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 813) mit amalgamiertem Zink und Schwefelsäure bei 30° (WOLFF, HALL, B. 36, 3614). — Läßt sich durch salpetrige Säure in Diazo-benzoylessigsäure-äthylester  $C_{11}H_{13}O_3N_2$  (Syst. No. 4589) überführen (W., H.; vgl. SCHROETER, B. 42, 2348 Anm.).

2. **Aminoderivate der Phenylbrenztraubensäure (Phenacetylameisensäure)**  $C_8H_7O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 682).

<sup>1)</sup> Nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erhielten PASSERINI, BANTI, G. 58, 638 bei der Einwirkung von Chloroform und alkoh. Kalilauge auf 2-Amino-benzoesäure bei 60° 2-Formamino-benzoesäure (S. 336).



**2-Amino-phenylthioacetylameisensäure** bzw.  $\alpha$ -Sulphydryl- $\beta$ -[2-amino-phenyl]-acrylsäure, **2-Amino- $\alpha$ -mercapto-simtsäure**  $C_8H_7O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CS \cdot CO_2H$  bzw.  $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C(SH) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von [2-Nitro-benzal]-rhodaninsäure  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C \equiv S$  (Syst. No. 4298) mit alkoholischem Schwefelammonium  $OC \cdot NH \cdot CS$  (Bondzinski, M. 8, 360). — Krystalle. Löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol und Ligroin.

**$\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_{11}H_{13}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kondensation von Benzal-methylamin (Bd. VII, S. 213) mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in wässrig-alkoholischer Lösung neben  $\alpha$ -Methylamino-phenylessigsäure-benzalamid (S. 462) (v. MILLER, PLÖCHL, KOLLEGORSKY, B. 31, 2717). Durch Einw. von alkoh. Kalilauge oder Kaliumcyanidlösung auf  $\alpha$ -Methylamino-phenylessigsäure-nitril (S. 462) und Benzaldehyd, neben  $\alpha$ -Methylamino-phenylessigsäure-benzalamid (v. M., PL., K.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 179° (Zers.).

**$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_{22}H_{20}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von Benzal-anilin (Bd. XII, S. 195) mit der äquimolekularen Menge Benzaldehyd und alkoh. Kaliumcyanidlösung, neben zwei stereoisomeren  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-benzalamiden  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$  (S. 464) (v. MILLER, PLÖCHL, BRUNN, B. 31, 2700). Durch Verseifen des  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitrils (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. M., PL., B.). — Krystalle (aus Alkohol). F: 194°. Liefert beim Kochen mit verd. Salzsäure Benzaldehyd,  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure (S. 463) und Ammoniak.

**$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cuminalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_{25}H_{24}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)[N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CO_2H$ . B. Aus Benzal-anilin (Bd. XII, S. 195), Cuminol und alkoh. Kaliumcyanidlösung; daneben entstehen je nach den Versuchsbedingungen 2 stereoisomere  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-cuminalamide (S. 464),  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cuminalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) und Cuminsäure (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, B. 31, 2702). Durch Verseifen von  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cuminalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) durch Kochen mit alkoh. Kalilauge (v. M., P., G.). — Nadelchen. F: 208°. Leicht löslich in Methylalkohol und Äthylalkohol, ziemlich löslich in Äther, schwer in Benzol.

**$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril**  $C_{22}H_{20}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch 1-tägiges Stehenlassen von  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 464) mit Benzaldehyd und alkoh. Kaliumcyanidlösung (v. MILLER, PLÖCHL, BRUNN, B. 31, 2701). — Sehr wenig lösliche Krystallmasse. Schmilzt bei 259° unter Zersetzung. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali zu  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (s. o.) verseift.

**$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cuminalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril**  $C_{25}H_{24}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(OH)[N:CH \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2] \cdot CN$ . B. Durch Einw. alkoh. Kaliumcyanidlösung auf  $\alpha$ -Anilino-phenylessigsäure-nitril (S. 464) und Cuminol oder auf Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Cuminol in der Hitze (v. MILLER, PLÖCHL, GERNGROSS, B. 31, 2703, 2704). — F: 256°. Löslich in Anilin, wenig löslich in Methylalkohol und Aceton. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kalilauge zu  $\beta$ -Anilino- $\alpha$ -cuminalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (s. o.) verseift.

**$\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_{23}H_{22}O_2N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Entsteht neben zwei stereoisomeren  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamiden  $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO \cdot N:CH \cdot C_6H_5$  (S. 467) beim Kochen von Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) mit Kaliumcyanid und Alkohol (v. MILLER, PLÖCHL, B. 29, 1734). Entsteht durch Verseifen von  $\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) mit alkoh. Kali (v. M., PL.). — Prismen (aus heißem Alkohol). Schmilzt bei 213° unter Kohlendioxyd-Entwicklung. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Verbindung  $C_{23}H_{22}O_2N_2$  (s. u.). Zerfällt mit konz. Salzsäure bei 100° in Ammoniak, Benzaldehyd und  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylessigsäure (S. 467).

**Verbindung**  $C_{23}H_{22}O_2N_2$ . B. Bei 15 Minuten langem Kochen von 10 g  $\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (s. o.) mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (v. M., PL., B. 29, 1740). — Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 215°. Leicht löslich in heißem Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Ligroin.

**$\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -bensalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril**  $C_{23}H_{22}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Bei 5-stdg. Stehen von 11 g  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylessigsäure-nitril (S. 467) und 6 g Benzaldehyd, gelöst in 100 g Alkohol, mit 5 g Kaliumcyanid, gelöst in 12 g Wasser (v. M., PL., B. 29, 1738). Entsteht auch neben hochschmelzendem  $\alpha$ -p-Toluidino-phenylessigsäure-benzalamid (S. 467) bei 10-tägigem Stehen von 100 g Benzal-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) und 54 g Benzaldehyd, gelöst in 1 kg

Alkohol, mit 27 g Kaliumcyanid, gelöst in 94 g Wasser (v. M., PL.). — Körner. F: 262° (Zers.). Unlöslich in den gewöhnlichen organischen Mitteln. — Wird durch alkoh. Kali zu  $\beta$ -p-Toluidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 654) verseift.

**$\beta$ -p-Anisidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure**  $C_{23}H_{21}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . B. Durch Kochen von Benzal-p-anisidin (Bd. XIII, S. 453) mit wäßrig-alkoholischer Kaliumcyanidlösung, neben dem niedrigschmelzenden  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylelessigsäure-benzalamid und anderen Produkten (v. MILLER, PLÖCHL, SCHWITZ, B. 31, 2707). Durch Erwärmen von Benzal-p-anisidin mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in wäßrig-alkoholischer Lösung, neben den beiden stereoisomeren  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylelessigsäure-benzalamiden (v. M., PL., SCH.). Durch Kochen von  $\beta$ -p-Anisidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril (s. u.) mit alkoh. Kalilauge (v. M., PL., SCH.). — Nadeln (aus Alkohol) mit 1 Mol.  $H_2O$ . Schmilzt bei 198° unter Aufbrausen.

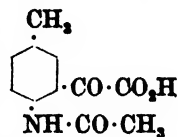
**$\beta$ -p-Anisidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure-nitril**  $C_{23}H_{21}O_3N_3 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3) \cdot C(OH)(N:CH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . B. Durch Kondensation von  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylelessigsäure-nitril (S. 469) mit Benzaldehyd und Kaliumcyanid in wäßr. Alkohol, neben dem hochschmelzenden  $\alpha$ -p-Anisidino-phenylelessigsäure-benzalamid (v. M., PL., SCH., B. 31, 2708). — Krystalle. Schmilzt bei 233° unter Entwicklung von Blausäure. — Wird durch Kochen mit alkoh. Kali zu  $\beta$ -p-Anisidino- $\alpha$ -benzalamino- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -phenyl-propionsäure (s. o.) verseift.

3. **Aminoderivat der 2-Acetyl-benzoesäure**  $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 690).

**2-Aminoacetyl-benzamid,  $\omega$ -Amino-acetophenon-carbonsäure-(2)-amid**  $C_9H_{10}O_3N_2 = H_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Man schüttelt  $\omega$ -Brom-acetophenon-carbonsäure-(2)-methylester (Bd. X, S. 693) mit 2n-Ammoniak unter Kühlung, dampft die Lösung im Vakuum bei 50° ein, behandelt den Rückstand mit Bromwasserstoffsäure und zerlegt das Hydrobromid durch Schütteln mit feuchtem Silberoxyd in wäßr. Lösung (GABRIEL, B. 40, 4229). — Wetzsteinähnliche Krystalle (aus viel siedendem Aceton). Sintert von 100° ab und schmilzt bei 144–145° zu einer gelbroten Flüssigkeit. Leicht löslich in Wasser. — Hydrochlorid. Krystalle. —  $C_9H_{10}O_3N_2 + HBr$ . Quadratische bzw. oblonge Tafeln. Wird bei 130° rosa, bei 260° schmutziggelblich, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser. — Pikrat. Flache Nadeln. Färbt sich von 175° ab dunkel und geht bei 214–215° in einen blutroten Schaum über.

4. **Aminoderivate der 3-Methyl-benzoylglucosäure (3-Methyl-phenylglyoxyldure)**  $C_9H_8O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ .

**6-Acetamino-3-methyl-phenylglyoxyldure, N-Acetyl-5-methyl-isatinsäure**<sup>1)</sup>  $C_{11}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Auflösen von N-Acetyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in kalter Natronlauge; man fällt die Lösung mit verd. Schwefelsäure (DUISBERG, B. 18, 197; BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 724). — Nadeln. F: 166° (B., M.), 172° (Zers.) (D.). Sehr schwer löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin, leichter in heißem Wasser und Alkohol (D.). Liefert beim Kochen mit Eisessig N-Acetyl-5-methyl-isatin (D.). Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak im Druckrohr auf höchstens 120° entsteht 2,6-Dimethyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647).



**Äthylester**  $C_{13}H_{15}O_4N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von N-Acetyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) mit wäßr. Alkohol (DUISBERG, B. 18, 198). — Blättchen. F: 78–79°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln.

**Amid**  $C_{11}H_{11}O_3N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Vermischen von N-Acetyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221), gelöst in Alkohol, mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol (PANAOTIĆ, J. pr. [2] 33, 72). — Säulen (aus Alkohol). F: 141°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

**6-Propionylamino-3-methyl-phenylglyoxyldure, N-Propionyl-5-methyl-isatinsäure**<sup>1)</sup>  $C_{13}H_{13}O_4N = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Lösen von N-Propionyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in verd. Natronlauge (BISCHLER, MUNTENDAM, B. 28, 731). — Prismen (aus Alkohol). F: 161–162°. Leicht löslich in Benzol und heißem Alkohol. — Beim Erhitzen mit alkoh. Ammoniak entsteht 6-Methyl-2-äthyl-chinazolin-carbonsäure-(4) (Syst. No. 3647).

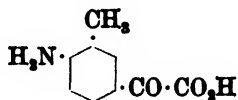
<sup>1)</sup> Benennung der vom Namen „Isatinsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 648.

Amid  $C_{13}H_{14}O_3N_2 = CH_3 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Propionyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in Benzol beim Vermischen mit einer gesättigten Lösung von Ammoniak in absol. Alkohol (B., M., B. 28, 733). — Nadelchen (aus Alkohol). F: 186°.

6-Benzamino-3-methyl-phenylglyoxylsäure, N-Benzoyl-5-methyl-isatinsäure<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{13}O_4N = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Beim Erwärmen von N-Benzoyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) mit Natronlauge (B., M., B. 28, 735). — F: 183°. Schwer löslich in kaltem, reichlich in heißem Alkohol.

Amid  $C_{14}H_{14}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus N-Benzoyl-5-methyl-isatin (Syst. No. 3221) in Benzollösung mit alkoh. Ammoniak (B., M., B. 28, 737). — Nadeln (aus Alkohol). F: 219°. Reichlich löslich in heißem Alkohol und Benzol.

4-Amino-3-methyl-benzoylameisensäure, 4-Amino-3-methyl-phenylglyoxylsäure  $C_9H_9O_3N$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Monokaliumsalz der 4-Amino-3-methyl-phenyltartronsäure (S. 642) und Kaliumpermanganat bei 4° (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; C. 1901 I, 237). — Gelbe Nadeln (aus heißem Wasser). Färbt sich gegen 150° dunkler und schmilzt unter Zersetzung bei 163–164°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, schwer in Chloroform und Äther. — Liefert ein bei 179° unter Zersetzung schmelzendes Phenylhydrazinderivat.



4-Äthylamino-3-methyl-phenylglyoxylsäure  $C_{11}H_{13}O_3N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot CO \cdot CO_2H$ . B. Man erhitzt die aus Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) und Alloxan (Syst. No. 3627) erhaltliche Verbindung  $OC \begin{array}{c} NH \cdot CO \\ NH \cdot CO \end{array} C(OH) \cdot C_6H_5(CH_3) \cdot NH \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 3775) mit verd. Kalilauge (B. & S., D. R. P. 112174; C. 1900 II, 790) und oxydiert die entstandene, nicht näher beschriebene 4-Äthylamino-3-methyl-phenyltartronsäure (B. & S., D. R. P. 117021; C. 1901 I, 238). — Gelbe Prismen (aus heißer wäßriger Lösung). Schmilzt bei 132° bis 134° unter Aufschäumen; leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in heißem Äther und Wasser (B. & S., D. R. P. 117021).

### 3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_3$ .

1. *Aminoderivate der β-Benzoyl-propionsäure*  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 696).

α(P)-Amino-β-benzoyl-propionsäure  $C_{10}H_{11}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H(?)$ . Man löst β-Benzoyl-acrylsäure (Bd. X, S. 726) in Ammoniak, läßt die Lösung verdunsten und zersetzt das resultierende Ammoniumsalz mit der berechneten Menge Salzsäure (BOUGAULT, A. ch. [8] 15, 508). — Sehr wenig löslich in Wasser, leicht löslich in Säuren und Alkalien. — Ammoniumsalz. F: gegen 197°.

α(P)-Anilino-β-benzoyl-propionsäure  $C_{16}H_{15}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H(?)$ . B. Aus β-Benzoyl-acrylsäure (Bd. X, S. 726) und Anilin in Gegenwart von Sodaa-lösung (B., A. ch. [8] 15, 509). — F: 127°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther und Benzol. Färbt sich an der Luft langsam braun unter gleichzeitigem Verlust der Sodalöslichkeit. Die alkoh. Lösung färbt sich an der Luft allmählich gelb und bildet dabei eine in Kaliumdicarbonat unlösliche Verbindung vom Schmelzpunkt 138°. — Spaltet sich beim Kochen mit verd. Natronlauge in Anilin und Acetophenon. Zersetzt sich beim Kochen mit verd. Salzsäure.

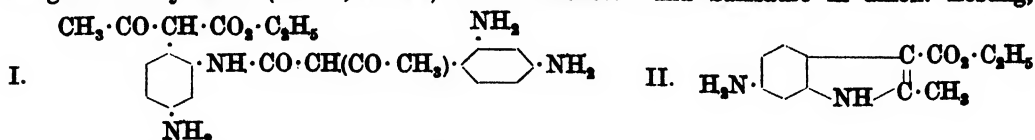
2. *Aminoderivat der Benzylbrenztraubensäure*  $C_{10}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 699).

[α-(β-Naphthylamino)-benzyl]-brenztraubensäure-äthylester  $C_{23}H_{21}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. In geringer Menge aus äquimolekularen Mengen Brenztraubensäure-äthylester (Bd. III, S. 616) und Benzal-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) in der Kälte in Gegenwart von Chloroform oder Benzol neben 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester (Syst. No. 3268) (SIMON, MAUGUIN, C. r. 144, 1278). — Läßt sich leicht in 2-Phenyl-5.6-benzo-chinolin-carbonsäure-(4)-äthylester überführen.

3. *Aminoderivate der α-Phenyl-acetessigsäure*  $C_{10}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 699).

<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „Isatinsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 648.

[ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester  $C_{22}H_{26}O_5N_4$ , Formel I. B. Durch Reduktion des  $\alpha$ -[2,4-Dinitro-phenyl]-acetessigsäure-äthylesters (Bd. X, S. 700) mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoh. Lösung,



neben 6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (Formel II) (Syst. No. 3436) (REISSERT, HELLER, B. 37, 4369). — Nadeln (aus Alkohol). Bräunt sich bei 212°, schmilzt bei 217,5° unter Zersetzung. Leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig, schwer in Äther, Chloroform, Benzol und Ligroin; löslich in Mineralsäuren und Alkalien. Gibt mit Eisenchlorid charakteristische Grünfärbung. — Beim Erhitzen für sich auf 230–240° bildet sich 6-Amino-2-methyl-indol-carbonsäure-(3)-äthylester. Beim Erhitzen mit 30%iger Natronlauge auf 100° entsteht 1-[ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-6-amino-2-methyl-indol (s. nebenstehende Formel) (Syst. No. 3395). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130° entsteht 6-Amino-2-methyl-indol (Syst. No. 3395). Läßt sich mit Isocamylnitrit und konz. Salzsäure in ein Bisdiazoniumchlorid (Syst. No. 2203) überführen. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht die Verbindung  $C_{32}H_{36}O_{10}N_4$  (s. u.). Mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht die Verbindung  $C_{42}H_{48}O_8N_4$  (s. u.). —  $C_{22}H_{26}O_5N_4 + 2 HCl$ . Blättchen (aus Wasser und Alkohol). —  $C_{22}H_{26}O_5N_4 + H_2SO_4$ . Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich.

Verbindung  $C_{32}H_{36}O_{10}N_4$ . B. Durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des [ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters (s. o.) mit Essigsäureanhydrid (R., H., B. 37, 4371). — Nadeln (aus Alkohol). F: 167°. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig. — Spaltet beim Erwärmen mit Natronlauge drei Acetylgruppen ab unter Bildung des Diacetylderivates des [ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters (s. u.).

Verbindung  $C_{42}H_{48}O_8N_4$ . B. Aus [ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylester (s. o.) durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge bei 0° (R., H., B. 37, 4372). — Krystalle (aus Alkohol oder Eisessig). F: 167,5°. Alkaliunlöslich. — Geht bei längerem Kochen mit alkoh. Alkali unter Abspaltung einer Benzoylgruppe in das Dibenzoylderivat des [ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters (s. u.) über.

Diacetylderivat des [ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters  $C_{26}H_{30}O_7N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus der Verbindung

$C_{22}H_{26}O_5N_4$  (s. o.) beim Erwärmen mit Natronlauge oder beim Kochen mit Eisessig (R., H., B. 37, 4371). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Zersetzt sich bei 249–250°. Leicht löslich in Eisessig und Alkohol, fast unlöslich in Benzol und Ligroin; löslich in kalter Natriumcarbonatlösung.

Dibenzoylderivat des [ $\alpha$ -(2,4-Diamino-phenyl)-acetoacetyl]-[ $\alpha$ -(2,4-diamino-phenyl)-acetessigsäure]-äthylesters  $C_{36}H_{40}O_8N_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Nach langem Kochen

der Verbindung  $C_{22}H_{26}O_5N_4$  (s. o.) mit alkoh. Alkali (R., H., B. 37, 4372). — Blättchen (aus Alkohol). F: 201,5°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, schwer in Ligroin; löslich in warmer Natriumcarbonatlösung.

#### 4. Aminoderivate der $\alpha$ -Benzyl-acetessigsäure $C_{11}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 710).

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-methylester (Benzalanilin-Acetessigsäuremethylester)  $C_{14}H_{16}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . Ist in zwei Formen bekannt; bezüglich der Art ihrer Isomerie vgl. die im Artikel  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 658) angeführte Literatur.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 632) einwirken und wäscht das Reaktionsprodukt wiederholt mit Benzol oder Äther (TAYLOR, *B.* 36, 942). — Krystalle (aus Benzol + Ligroin). Schmilzt, rasch erhitzt, bei 125°; beim Aufbewahren erniedrigt sich der Schmelzpunkt. Zersetzt sich in Lösung bald. Zeigt gegenüber Eisenchlorid keine Abweichung von der niedrigerschmelzenden Form.

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. Benzalanilin und 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-methylester in Gegenwart von etwas Piperidin (T., *B.* 36, 942). Entsteht auch, wenn man die höherschmelzende Form in Gegenwart von etwas Piperidin aus Benzol-Ligroin umkrystallisiert (T.). — Schmilzt, rasch erhitzt, gegen 86°; beim Aufbewahren erhöht sich der Schmelzpunkt. Leichter löslich als die höherschmelzende Form. Geht in Berührung mit Lösungsmitteln teilweise in die höherschmelzende Form über. Zersetzt sich in Lösung bald. Zeigt gegenüber Eisenchlorid keine Abweichung von der höherschmelzenden Form.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Benzalanilin-Acetessigsäureäthylester)  $C_{15}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Ist in zwei Formen bekannt; bezüglich der Art ihrer Isomerie vgl.: SCHIFF, BERTINI, *B.* 30, 601; SCH., *B.* 31, 207, 601; 35, 4325; RABE, *B.* 35, 3947; BILTZ, *B.* 35, 4438; FRANCIS, *B.* 36, 937; MORRELL, BELLARS, *Soc.* 83, 1294; FRANCIS, TAYLOR, *Soc.* 85, 998.

a) Höherschmelzende Form. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzalanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-äthylester einwirken, wäscht das Reaktionsprodukt mit Ligroin, schüttelt es dann mit Benzol und krystallisiert es schließlich aus Aceton um (FRANCIS, *B.* 36, 938). Aus Anilin und Benzalacetessigsäure-äthylester (Bd. X, S. 731) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* 85, 1177; RU., *Soc.* 85, 1452). — Nadeln (aus Petroläther) (RU.). *F.*: 107° bis 108° (FR.), 106–107° (RU.), 103–104° (SCH., BER.). Gibt in alkoh. Lösung mit Eisenchloridlösung eine Gelbfärbung, die schnell über Orange in Rotbraun übergeht (RA.; FR.). Zerfällt bei der Destillation im Vakuum unter Bildung von Benzalanilin und Acetessigester (RU., W.). Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck treten Acetessigester und Carbanilid auf (BERTINI, *G.* 29 II, 34).

b) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Man läßt 1 Mol.-Gew. Benzalanilin auf 1 Mol.-Gew. Acetessigsäure-äthylester in Gegenwart von etwas Piperidin einwirken und wäscht das Reaktionsprodukt mit Ligroin (FRANCIS, *B.* 36, 938). — Schmilzt gegen 80° (FR.), 78–80° (MO., BEL.), 78° (SCH., *B.* 31, 208). Gibt mit Eisenchlorid dieselbe Färbung wie die höherschmelzende Form (RA.; FR.). Geht bei längerem Erhitzen im Wasserbade teilweise in die höherschmelzende Form über (FR.).

Verbindung  $C_{15}H_{17}O_3N_2$ . *B.* Beim Erhitzen von Benzalanilin-Acetessigsäureäthylester (s. o.) mit einem Gemisch von Eisessig und Alkohol auf dem Wasserbade (BERTINI, *G.* 29 II, 30). — Krystalle (aus Benzol). *F.*: 155–156°.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-oxim  $C_{15}H_{17}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot OH) \cdot CH_3$ . Ist in zwei Formen bekannt. — *B.* Man löst 1 Mol.-Gew. salzsaures Hydroxylamin in wenig Wasser, gibt 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Acetessigester hinzu und läßt ca. 1 Stde. stehen; dann fügt man unter Kühlung 1 Mol.-Gew. Benzaldehyd und 1 Mol.-Gew. Natriumhydroxyd in 10%iger Lösung hinzu; es bildet sich ein gelbes Öl, das nach einigen Stunden erstarrt. Kocht man dieses Rohprodukt mit Alkohol schnell auf, so krystallisiert aus der filtrierten Lösung beim Erkalten die niedrigerschmelzende Form aus; verreibt man dagegen das Rohprodukt mit Alkohol in der Kälte, saugt die Flüssigkeit ab, und krystallisiert das ungelöste weiße Pulver aus Benzol um, so erhält man die höherschmelzende Form (BERTINI, *G.* 29 II, 26).

Niedrigerschmelzende Form. *F.*: 136–137°; sehr wenig löslich in Wasser, leicht in organischen Mitteln; unlöslich in Alkalien, löslich in verd. warmer Salzsäure; liefert kein Acetylderivat.

Hötherschmelzende Form. *F.*: 153° (Zers.); schwer löslich in kaltem Ligroin, weniger löslich in Alkohol als die niedrigerschmelzende Form. Wandelt sich bei längerem Stehen in letztere um; liefert ein Acetylderivat.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-oximacetat  $C_{17}H_{19}O_5N_2 = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(N \cdot O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot CH_3$ . *B.* Durch Erhitzen von höherschmelzendem  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester-oxim mit 4 Tln. Essigsäureanhydrid und sofortige Zersetzung mit Wasser unter ständiger Abkühlung (B., *G.* 29 II, 28). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 114°.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -o-Toluidino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{20}H_{23}O_3N = C_6H_4 \cdot CH(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus o-Toluidin und Benzalacetessigester (Bd. X, S. 731) (RUHEMANN, WATSON, *Soc.* 85, 1177). — Prismen (aus Benzol + Äther). *F.*: 89–90°. Schwer löslich in Petroläther, leicht in Benzol. — Zersetzt sich bei der Destillation im Vakuum teilweise in Acetessigester und Benzal-o-toluidin (Bd. XII, S. 788), teilweise in o-Toluidin und Benzalacetessigester.

$\alpha$ -[ $\alpha$ -( $\beta$ -Naphthylamino)-benzyl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{23}H_{23}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .

a) Höherschmelzende Form. B. Aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Benzal- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) (SCHIFF, B. 31, 1389). — Krystallinische Masse (aus Ligroin). F: 100—101°.

b) Niedrigerschmelzende Form. B. Aus 1 Mol.-Gew. Acetessigester und 1 Mol.-Gew. Benzal- $\beta$ -naphthylamin bei Gegenwart von etwas Piperidin (SCH., B. 31, 1389). — F: 74—75°.

## 5. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{12}H_{14}O_3$ .

1. *Aminoderivate der  $\delta$ -Benzyl-lävalinsäure*  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 715).

$\delta$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-lävalinsäure  $C_{16}H_{18}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) und Lävalinsäure (Bd. III, S. 671) in alkoh. Lösung bei gewöhnlicher Temperatur (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 397). — Krystalle. F: 148°. Sehr wenig löslich in Äther, Alkohol und Benzol, leicht in Aceton. — Liefert bei der Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure  $\delta$ -Benzal-lävalinsäure (Bd. X, S. 735).

Äthylester  $C_{20}H_{22}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Nadeln (aus Alkohol). F: 93—94°; löslich in Alkohol und Benzol; geht beim Auflösen in kalter konzentrierter Schwefelsäure in  $\delta$ -Benzal-lävalinsäure-äthylester (Bd. X, S. 735) über (CH. MAYER, Bl. [3] 33, 398).

2. *Aminoderivat der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzyl-acetessigsäure*  $C_{12}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 717).

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (Benzalanilin-Methylacetessigsäureäthylester)  $C_{20}H_{22}O_3N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus Benzalanilin (Bd. XII, S. 197) und Methylacetessigester (Bd. III, S. 679) (FRANCIS, TAYLOR, Soc. 85, 999). — Weiße Krystalle. F: 123°. —  $C_{20}H_{22}O_3N + HCl$ . Krystalle. F: 61°. Wird an der Luft und durch Wasser zersetzt.

## d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3$ .

### 1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_3$ .

1. *Aminoderivat der  $\beta$ -Benzoyl-acrylsäure*  $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : CH \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 726).

$\alpha$ -Anilino- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure  $C_{16}H_{12}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH : C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ . Vgl.  $\alpha$ -Phenylimino- $\beta$ -benzoyl-propionsäure  $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C(N \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ , Bd. XII, S. 527.

2. *Aminoderivat der  $\alpha$ -Benzoyl-acrylsäure*  $C_{10}H_8O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -o-Toluidino- $\alpha$ -benzoyl-acrylsäure-o-toluidid,  $\alpha$ -o-Toluidinomethylen-benzoyl-acrylsäure-o-toluidid  $C_{21}H_{20}O_3N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3) : CH \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -o-Tolyliminomethyl-benzoylessigsäure-o-toluidid  $C_8H_8 \cdot CO \cdot CH(CH_3) : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ , Bd. XII, S. 824.

### 2. Aminoderivate der $\alpha$ -Benzoyl-crotonsäure $C_{11}H_{10}O_3 = CH_3 \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-nitril  $C_{11}H_{10}ON_2 = CH_3 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-nitril  $CH_3 \cdot C(NH) : CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. X, S. 818.

$\beta$ -Methylamino- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-äthylester  $C_{14}H_{17}O_3N = CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Methylimino- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot C(N \cdot CH_3) : CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 818.

$\beta$ -Benzamino- $\alpha$ -benzoyl-crotonsäure-nitril, „Dibenzoyldiacetonitril“  $C_{15}H_{14}O_2N_2 = CH_3 \cdot C(NH \cdot CO \cdot C_6H_5) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Benzimino- $\alpha$ -benzoyl-buttersäure-nitril  $CH_3 \cdot C(N \cdot CO \cdot C_6H_5) : CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. X, S. 818.



3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_{12}H_{12}O_3$ .

1. *Aminoderivat der  $\beta$ -Äthyliden- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure*  $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH:CH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -[ $\alpha$ -Amino-äthyliden]- $\alpha$ -benzoyl-propionsäure-äthylester,  $\alpha$ -Oxo- $\delta$ -amino- $\alpha$ -phenyl- $\gamma$ -amylen- $\beta$ -carbonsäure-äthylester  $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH:C(NH_2) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\alpha$ -Oxo- $\delta$ -imino- $\alpha$ -phenyl-pentan- $\beta$ -carbonsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH[CH_2:C(NH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 820.

2. *Aminoderivat der  $\beta$ -Benzal- $\alpha$ -acetyl-propionsäure*  $C_{12}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

$\beta$ -[ $\alpha$ -Amino-benzal]- $\alpha$ -acetyl-propionsäure-äthylester,  $\delta$ -Oxo- $\alpha$ -amino- $\alpha$ -phenyl- $\alpha$ -amylen- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester  $C_{14}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(NH_2):CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\delta$ -Oxo- $\alpha$ -imino- $\alpha$ -phenyl-pentan- $\gamma$ -carbonsäure-äthylester  $C_6H_5 \cdot C(NH):CH_2 \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 821.

4. *Aminoderivat der 3-Methyl-1-benzyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)*  $C_{14}H_{16}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_5O(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .

3-Methyl-1-[ $\alpha$ -anilino-benzyl]-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{12}H_{20}O_3N = \begin{array}{c} CH_3 \cdot HC \cdot CH_2 \\ H_2C \cdot CO \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_5 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{array}$ . B. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen 3-Methyl-cyclopentanon-(5)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. X, S. 605) und Benzalanilin in alkoh. Lösung (DIECKMANN, A. 317, 93). — Farblose Krystalle (aus Alkohol). F: 108—110°. Leicht löslich in Alkohol, Äther und Benzol, schwerer in Ligroin.

e) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_3$ .

1. *Aminoderivate der 2-Phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)*  $C_{13}H_{12}O_3 = C_6H_5 \cdot C_6H_4O \cdot CO_2H$ .

4-Anilino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)  $C_{13}H_{12}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \cdot CO \end{array} CH \cdot CO_2H$  bzw. ihr Äthylester und ihr Nitril sind desmotrop mit 4-Phenylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) bzw. deren Äthylester und Nitril, Bd. XII, S. 527, 528.

4-p-Toluidino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)  $C_{20}H_{18}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \cdot CO \end{array} CH \cdot CO_2H$  bzw. ihr Äthylester sind desmotrop mit 4-p-Tolylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1) bzw. ihrem Äthylester, Bd. XII, S. 972.

4-[Äthyl-p-toluidino]-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{24}H_{27}O_3N = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \cdot CO \end{array} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Beim Kochen von 4-p-Tolylimino-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester (Bd. XII, S. 972) mit Natriumäthylat und Äthyljodid in absol. Alkohol (VORLÄNDER, A. 294, 278). — F: ca. 70°. Löslich in Alkohol, Benzol, Essigester, Aceton und Äther.

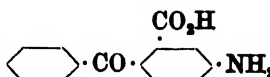
4-p-Phenetidino-2-phenyl-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{23}H_{25}O_4N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \\ CH \cdot CO \end{array} CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 4-[4-Äthoxy-phenylimino]-2-phenyl-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. XIII, S. 497.

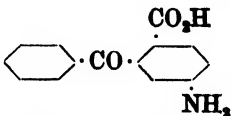
2. *Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -acetyl-sorbinsäure*  $C_{14}H_{14}O_3 = CH_3 \cdot CH:C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ .

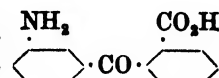
$\delta$ -Amino- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -acetyl-sorbinsäure,  $\delta$ -Amino- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ - $\gamma$ -penta-dien- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{14}H_{15}O_3N = CH_3 \cdot C(NH_2):C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\delta$ -Imino- $\beta$ -phenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -amylen- $\alpha$ -carbonsäure  $CH_3 \cdot C(NH):CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5):CH \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 827.

f) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_3$ .1. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_3$ .

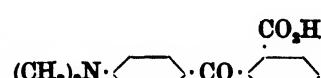
1. *Aminoderivate der 2-Benzoyl-benzoessäure*  $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 747).

**5-Amino-2-benzoyl-benzoessäure, 4-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  **B.** Beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von 5-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure (Bd. X, S. 751) mit Ferrosulfat und Ammoniak (RAINER, *M.* 29, 437). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei schnellem Erhitzen bei 193—194° unter Zersetzung. Löslich in warmem Methylalkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Ligroin. Färbt sich beim Trocknen bei 100° grünlich. — Silbersalz. Krystalle (aus Wasser).

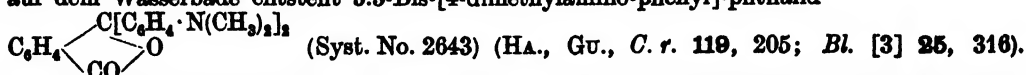
**4-Amino-2-benzoyl-benzoessäure, 5-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  **B.** Beim Erhitzen einer ammoniakalischen Lösung von 4-Nitro-2-benzoyl-benzoessäure (Bd. X, S. 751) mit Ferrosulfat und Ammoniak (KLIEGL, *B.* 38, 296). — Nahezu farblose Nadeln (aus Wasser). F: 195° (Zers.). Krystallisiert aus Alkohol in goldgelben, an der Luft langsam verwitternden Prismen mit 1 Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$ .

**2-[3-Amino-benzoyl]-benzoessäure, 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  **B.** Bei der Reduktion von 2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoessäure (Bd. X, S. 752) mit Eisen und Salzsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* 1904 I, 328). Aus 2-[3-Nitro-benzoyl]-benzoessäure mit Ferrohydroxyd in ammoniakalischer Lösung (RAINER, *M.* 29, 180; vgl. LANG, *M.* 26, 974). — Gelbe Krystalle. F: 165° (Zers.) (B. Ch. F.), 174—175° (korr.) (R.). — Beim Erhitzen mit 90%iger Schwefelsäure auf 200° entsteht quantitativ ein Gemisch von 1- und 2-Amino-anthrachinon (S. 177, 191) (B. Ch. F.).

**2-[4-Chlor-3-amino-benzoyl]-benzoessäure, 4'-Chlor-3'-amino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{14}H_{10}O_3NCl = H_2N \cdot C_6H_3Cl \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . **B.** Aus 2-[4-Chlor-3-nitro-benzoyl]-benzoessäure (Bd. X, S. 752) durch Reduktion (Basler Chem. Fabr., D. R. P. 148110; *C.* 1904 I, 328). — F: 175—176°. — Beim Erhitzen mit Schwefelsäuremonohydrat auf 200° entsteht 3-Chlor-2-amino-anthrachinon (S. 194).

**2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoessäure, 4'-Dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{19}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  **B.** In eine Lösung von 200 g Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in 800 g Schwefelkohlenstoff trägt man allmählich 200 g Aluminiumchlorid und, sobald sich dieses gelöst hat, 100 g Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) ein; wenn alles Anhydrid zugegeben ist, läßt man  $\frac{1}{4}$  Stde. stehen, gießt den Schwefelkohlenstoff ab, wäscht den teerigen Bodensatz mit wenig Schwefelkohlenstoff und zersetzt ihn alsdann mit einer Lösung von 100 g Schwefelsäure in 400 g Wasser (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 168; *C. r.* 126, 1248; vgl. LIMPRICHT, *A.* 300, 229). — Farblose wasserhaltige Säulen (aus Wasser), die an der Luft verwittern (HA., GU., *C. r.* 126, 1248). Krystallisiert aus Methylalkohol bei langsamem Verdunsten der Lösung in Platten mit 1 Mol.  $CH_3 \cdot OH$ , die schnell an der Luft verwittern (HA., GU., *Bl.* [3] 25, 169), aus Alkohol alkoholfrei in gelben Säulen oder mit 1 Mol.  $C_2H_5 \cdot OH$  in etwas gelblichen Tafeln (HA., GU., *Bl.* [3] 25, 170; *Li.*). Schmeckt süß (HA., GU., *Bl.* [3] 25, 169). Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 205° (LIMPRICHT, SEYLER, *A.* 307, 306), 202—203° (HA., GU., *Bl.* [3] 25, 169). Sehr wenig löslich in Wasser, Äther, Benzol, Toluol und Chloroform, sehr leicht in heißem Methylalkohol und Äthylalkohol (HA., GU., *Bl.* [3] 25, 169). — Gibt bei der Destillation unter Atmosphärendruck wesentlich Phthalsäureanhydrid; beim Erhitzen auf 260° unter 20 mm Druck wurde einmal 4'-Dimethylamino-2-oxo-benzophenon (S. 240) erhalten (*Li.*, *Se.*). 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoessäure liefert bei der Destillation mit Barythydrat (*Li.*, *Se.*), oder bei der trocknen Destillation des Bariumsalzes (HA., GU., *C. r.* 126, 1248; *Bl.* [3] 25, 170) 4-Dimethylamino-benzophenon (S. 82). Durch gelinde Reduktion der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoessäure mit Natriumamalgam und Wasser und Ansäuern der Lösung mit Essigsäure erhält man 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-phthalid  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CH \\ \diagdown CO \end{matrix} \begin{matrix} \diagup C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \\ \diagdown O \end{matrix}$  (Syst. No. 2643) (HA., GU., *C. r.* 126, 1249; *Bl.* [3] 25, 200);

durch stärkere Reduktion mit Natriumamalgam und Wasser oder besser mit Zinkstaub und Kalilauge erhält man 4'-Dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541) (HA., GU., *C. r.* 126, 1249; *Bl.* [3] 25, 200; vgl. LI.). 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure 2-Dimethylamino-anthrachinon (S. 192) (HA., GU., *C. r.* 126, 1544; *Bl.* [3] 25, 206; Soc. St. Denis, D. R. P. 108837; *C.* 1900 I, 1214; LI., SEY.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure wird Methyljodid abgespalten (GOLDSCHMIEDT, *M.* 27, 859, 870). Gibt mit Phenol in Gegenwart von 80%iger Schwefelsäure 3-[4-Dimethylamino-phenyl]-3-[4-oxy-phenyl]-phthalid (Syst. No. 2644) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* 42, 2937). Beim Erwärmen eines Gemisches äquimolekularer Mengen 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure und Dimethylanilin in Gegenwart von Acetanhydrid auf dem Wasserbade entsteht 3.3-Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid



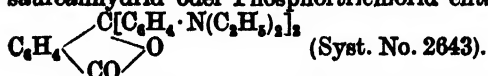
2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure liefert mit Phenylhydrazin 3-Phenyl-1-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalazon-(4)  $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 - N \\ \diagdown CO \end{array} N \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3774) (HA.,

GU., *C. r.* 126, 1249; *Bl.* [3] 25, 171). —  $AgC_{16}H_{14}O_3N$ . Krystalle (aus Wasser). Schmilzt gegen  $180^\circ$  (LI.). —  $Mg(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 6H_2O$ . Gelbliche Krystalle mit schwachem Dichroismus (HA., GU., *C. r.* 126, 1248). —  $Ba(C_{16}H_{14}O_3N)_2$ . Hellgelbe Säulen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (LI.). —  $Ba(C_{16}H_{14}O_3N)_2 + 2H_2O$ . Hellgelbe, etwas dichroitische Nadeln (HA., GU., *C. r.* 126, 1248). —  $C_{16}H_{14}O_3N + HCl$ . Blättchen. Bräunt sich von  $170^\circ$  ab und schmilzt bei ca.  $190^\circ$ ; wird durch Wasser dissoziiert (LI.). —  $2C_{16}H_{14}O_3N + 2HCl + PtCl_4 + 2H_2O$ . Orangefarbene Prismen (HA., GU., *C. r.* 126, 1248).

Methylester  $C_{17}H_{17}O_3N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . <sup>1)</sup> B. Aus 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 171; LIMPRICHT, SEYLER, *A.* 307, 308). — Farblose Säulen (aus Methylalkohol oder Äther). F:  $118^\circ$  (H., G.; L., S.). Sehr leicht löslich in heißem Alkohol, Toluol, Chloroform und den meisten andern organischen Mitteln (H., G.). — Gibt mit Dimethylanilin in Gegenwart von Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade das Farbsalz des 4'4''-Bis-[dimethylamino]-triphenylcarbinol-carbonsäure-(2)-methylesters (S. 633) (O. FISCHER, RÖMER, *B.* 42, 2936). Läßt sich durch Einw. von überschüssigem Phenylmagnesiumbromid und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit Wasser in 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-triphenylcarbinol bzw. 5-Oxy-2.2-diphenyl-5-[4-dimethylamino-phenyl]-3.4-benzo-furan-dihydrid-(2.5) (S. 244) überführen (PÉBARD, *C. r.* 143, 237; 146, 935; *A. ch.* [9] 7 [1917], 360).

Pseudomethylester, 3-Methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid  $C_{17}H_{17}O_3N = C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]_2 \\ \diagdown CO \end{array} O$  s. Syst. No. 2644.

2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{18}H_{21}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog derjenigen der 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 661) (HALLER, GUYOT, *C. r.* 126, 1251; *Bl.* [3] 25, 172). — Schwach gelbe, stark süß schmeckende Nadelchen. F:  $180^\circ$ . Krystallisiert aus Methylalkohol bzw. Äthylalkohol mit je 1 Mol. dieser Alkohole. Liefert mit Alkalien und alkal. Erden gut krystallisierende, in Wasser lösliche Salze. Gleichfalls gut krystallisierende Verbindungen gibt die Säure mit anderen Säuren, doch sind diese Verbindungen durch Wasser dissoziierbar. — Durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronlauge bildet sich 4'-Diäthylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541). Mit Diäthylanilin und Essigsäureanhydrid oder Phosphortrichlorid entsteht 3.3-Bis-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid



Methylester  $C_{19}H_{23}O_3N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . <sup>1)</sup> B. Aus 2-[4-Diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure und Methylalkohol durch Chlorwasserstoff (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 173). — Farblose Prismen (aus Alkohol). F:  $101^\circ$ .

2-[4-Äthylbenzylamino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Äthylbenzylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{23}H_{29}O_3N = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) und Phthalsäureanhydrid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff; man zerlegt das erhaltene Produkt mit angesäuertem Wasser (HALLER, GUYOT, *Bl.* [3] 25, 173; Soc. St. Denis, D. R. P. 114197; *C.* 1900 II, 883). —

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von EGERER, H. MEYER, *M.* 34, 69 und v. AUWERS, HEINZE, *B.* 52, 586, sowie einer Privatmitteilung von H. MEYER.

Schwach gelbe, süß schmeckende Nadeln (aus Alkohol oder Eisessig). F: 172° (H., G.; *Bl.* [3] 25, 174; S. St. D., D. R. P. 114197). — Gibt, mit Zinkstaub in alkal. Lösung reduziert, 4'-Äthylbenzylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541) (H., G., *Bl.* [3] 25, 203; S. St. D., D. R. P. 114198; C. 1900 II, 884).

**3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{13}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Man läßt Dimethylanilin auf [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff einwirken und zerlegt das erhaltene Produkt durch verd. Schwefelsäure (SEVERIN, *C. r.* 130, 723; *Bl.* [3] 23, 376; 25, 499). — Gelbe Blättchen. F: 222° (S., *C. r.* 130, 724; *Bl.* [3] 23, 377). Schwer löslich in heißem Wasser, leicht in Alkohol, Äther und Benzol (S., *Bl.* [3] 23, 377). — Wird von alkoh. Salzsäure nicht verestert (S., *C. r.* 130, 724; *Bl.* [3] 23, 378).

**3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{17}H_{15}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder **4.7-Dichlor-3-methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{17}H_{15}O_3NCl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . *B.* Man läßt methylalkoholische Natriummethylatlösung auf Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid einwirken (S., *C. r.* 130, 724; *Bl.* [3] 23, 379). — Krystalle. F: 160°.

**3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{17}O_3NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder **4.7-Dichlor-3-äthoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{18}H_{17}O_3NCl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . *B.* Analog derjenigen des Methylesters (S., *C. r.* 130, 725; *Bl.* [3] 23, 380). — Nadeln. F: 156°.

**Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.6-dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{18}H_{15}O_4NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder **4.7-Dichlor-3-acetox-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{18}H_{15}O_4NCl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* 33, 2027; VAN DER HAAB, *R.* 47 [1928], 321. — *B.* Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SEVERIN, *C. r.* 130, 724; *Bl.* [3] 25, 501). — Weiße Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 170° (S., *C. r.* 130, 724). — Bei der Destillation im Vakuum entsteht Essigsäureanhydrid (S., *Bl.* [3] 25, 504). Gibt unter Abspaltung von Essigsäure mit Natriummethylat den Methylester (s. o.), mit Ammoniak das Amid (s. u.), mit Chlorwasserstoff das Chlorid (s. u.) der 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S., *Bl.* [3] 25, 504).

**3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoylchlorid, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-chlorid**  $C_{16}H_{13}O_2NCl_3 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot COCl$  oder **3.4.7-Trichlor-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{16}H_{13}O_2NCl_3 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{COCl[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . *B.* Beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in die heiße alkoh. Lösung von Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (S., *Bl.* [3] 25, 509). — Fester Körper, der sich nicht umkrystallisieren läßt. — Mit Ammoniak entsteht 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzamid.

**3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzamid, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-amid**  $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO \cdot NH_2$  oder **4.7-Dichlor-3-amino-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(NH_2)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$  oder **4.7-Dichlor-1-oxy-3-oxo-1-[4-dimethylamino-phenyl]-isoindolin, 4.7-Dichlor-3-oxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalimidin**  $C_{16}H_{14}O_2N_2Cl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(OH)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot NH$ . *B.* Beim Einleiten von Ammoniak in eine heiße alkoh. Lösung von Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (SEVERIN, *Bl.* [3] 25, 507). Aus 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoylchlorid und Ammoniak (S., *Bl.* [3] 25, 509). — Krystalle (aus Alkohol). F: 220°. Löslich in Alkohol und Benzol.

**3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{19}O_3NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von Diäthylanilin auf [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff (S., *Bl.* [3] 23, 687; vgl. *Bl.* [3] 25, 499). — Blättchen. F: 185° (S., *Bl.* [3] 23, 687).

**3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester**, **3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(3)-methylester**  $C_{19}H_{19}O_3NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder **4.7-Dichlor-3-methoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{19}H_{19}O_3NCl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO} \cdot O$ . B. Man läßt methylalkoholische Natriummethylatlösung auf Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid einwirken (S., *Bl.* [3] 23, 688; vgl. *C. r.* 130, 724; *Bl.* [3] 23, 379). — Benzolhaltige Nadeln (aus Benzol). F: 152° (S., *Bl.* [3] 23, 688).

**3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester**, **3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{20}H_{21}O_3NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder **4.7-Dichlor-3-äthoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{20}H_{21}O_3NCl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO} \cdot O$ . B. Analog derjenigen des 3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (S., *Bl.* [3] 23, 688). — Gelbe alkoholhaltige Nadeln (aus Benzol + Alkohol). F: 145°. Sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich in Benzol.

**Essigsäure-[3.6-dichlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid**, **Essigsäure-[3.6-dichlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{20}H_{19}O_4NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder **4.7-Dichlor-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{20}H_{19}O_4NCl_2 = C_6H_4Cl_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO} \cdot O$ . Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* 33, 2027; VAN DER HAAR, *R.* 47 [1928], 321. — B. Beim Erhitzen von 3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (SEVERN, *Bl.* [3] 23, 687). — Blättchen (aus Benzol + Alkohol). F: 130° (S.).

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure**, **3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{19}H_{11}O_3NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot H$ . B. Durch Einw. von Tetrachlor-phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf Dimethylanilin gelöst in Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart von Aluminiumchlorid; man zerlegt das erhaltene Produkt mit verd. Schwefelsäure (HALLER, UMBROVE, *C. r.* 129, 90; *Bl.* [3] 25, 599). — Gelbe Schuppen (aus Alkohol + Methylalkohol). F: 211°. Ziemlich löslich in Äthylalkohol und Äther, schwerer in Methylalkohol, fast unlöslich in Wasser. — Liefert bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 541). Läßt sich mit Methylalkohol und Chlorwasserstoff nicht verestern. Kondensiert sich nicht mit Dimethylanilin beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zu Tetrachlor-bis-[dimethylamino-phenyl]-phthalid, sondern liefert Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (s. u.).

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester**, **3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{17}H_{13}O_3NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{17}H_{13}O_3NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \underbrace{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . B. Durch Einw. der theoretischen Menge Natriummethylat in methylalkoholischer Lösung auf Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (H., U., *C. r.* 129, 91; *Bl.* [3] 25, 600). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 167°.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester**, **3.4.5.6-Tetrachlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{15}O_3NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-äthoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{18}H_{15}O_3NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \underbrace{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . B. Analog der des 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (H., U., *C. r.* 129, 91; *Bl.* [3] 25, 600). — Gelbe Nadeln. F: 143°.

**Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid**, **Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{18}H_{13}O_4NCl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{18}H_{13}O_4NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \underbrace{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO} \cdot O$ . Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* 33, 2027; VAN DER HAAR, *R.* 47 [1928], 321. — B. Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (HALLER, UMBROVE, *C. r.* 129, 90; *Bl.* [3] 25, 600). — Farblose Schuppen (aus Benzol + Alkohol). F: 196°; schwer löslich in Alkohol, leichter in Benzol (H., U.).

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure**, **3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{15}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Analog derjenigen der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 664) (H., U., *C. r.* 129, 91; *Bl.* [3] 25, 601). — Gelbe Krystalle (aus Äthylalkohol + Methylalkohol). F: 222°. Sehr leicht löslich in Äthylalkohol, weniger in Methylalkohol und Benzol, fast unlöslich in Wasser.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester**, **3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{19}H_{17}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-methoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{19}H_{17}O_2NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \underbrace{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO}$ . B. Bei der Einw. der theoretischen Menge Natrium-methylat, gelöst in Methylalkohol, auf Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (H., U., *C. r.* 129, 92; *Bl.* [3] 25, 602). — Gelbe Krystalle (aus Benzol + Alkohol). F: 160°.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester**, **3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{20}H_{19}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-äthoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{20}H_{19}O_2NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \underbrace{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO}$ . B. Analog derjenigen des 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (s. o.) (H., U., *C. r.* 129, 92; *Bl.* [3] 25, 602). — Gelbe Krystalle. F: 135°.

**Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid**, **Essigsäure-[3.4.5.6-tetrachlor-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{20}H_{17}O_2NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder **4.5.6.7-Tetrachlor-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{20}H_{17}O_4NCl_4 = C_6Cl_4 \cdot \underbrace{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}_{CO}$ . O. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* 33, 2027; VAN DER HAAR, *R.* 47 [1928], 321. — B. Beim Erhitzen von 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid (HALLER, UMBROVE, *C. r.* 129, 91; *Bl.* [3] 25, 602). — Schuppen. F: 175°; löslich in Benzol (H., U.).

**3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure**, **3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{15}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [3.6-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Dimethylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff; man zersetzt das erhaltene Produkt durch verdünnte Schwefelsäure (SEVERIN, *C. r.* 142, 1274; *C.* 1907 I, 1119). — Citronengelbe Blättchen (aus Alkohol). F: 249°. Unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser, löslich in Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol.

**3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester**, **3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{17}H_{17}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder **4.7-Dibrom-3-methoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{17}H_{15}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO}$ . B. Bei der Einw. der berechneten Menge Natriummethylat auf Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (S., *C. r.* 142, 1275; *C.* 1907 I, 1119). — Weiße Krystalle. F: 180°.

**3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester**, **3.6-Dibrom-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{18}H_{19}O_2NBr_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder **4.7-Dibrom-3-äthoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{18}H_{17}O_2NBr_2 = C_6H_2Br_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO}$ . B. Analog der des 3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (S., *C. r.* 142, 1275; *C.* 1907 I, 1119). — Weiße Nadeln. F: 173°.

**Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-dimethylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid**, **Essigsäure-[3.6-dibrom-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{18}H_{15}O_4NBr_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_2Br_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder **4.7-Dibrom-3-acetoxy-3-[4-dimethylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{18}H_{15}O_4NBr_2 = C_6H_2Br_2 \cdot \underbrace{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2]}_{CO}$ . O. Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* 33, 2027; VAN DER HAAR, *R.* 47 [1928], 321. — B. Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SEVERIN, *C. r.* 142, 1274; *C.* 1907 I, 1119). — Blättchen (aus siedendem Benzol und heißem Alkohol). F: 195° (S.).



**3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{17}O_3NBr_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [3.6-Dibrom-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) und Diäthylanilin in Gegenwart von Aluminiumchlorid und Schwefelkohlenstoff; man zersetzt das erhaltene Produkt durch verd. Schwefelsäure (SEVERIN, *C. r.* 142, 1276; *C.* 1907 I, 1119). — Gelbe Blättchen. F: 221°.

**3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylester, 3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-methylester**  $C_{19}H_{19}O_3NBr_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot CH_3$  oder **4.7-Dibrom-3-methoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{19}H_{19}O_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot \frac{C(O \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}{CO} \cdot O$ . B. Bei der Einw. der berechneten Menge Natriummethylat auf Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid (S., *C. r.* 142, 1276; *C.* 1907 I, 1119). — Krystalle. F: 186°.

**3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-äthylester, 3.6-Dibrom-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)-äthylester**  $C_{20}H_{21}O_3NBr_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  oder **4.7-Dibrom-3-äthoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{20}H_{21}O_3NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot \frac{C(O \cdot C_2H_5)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}{CO} \cdot O$ . B. Analog der des 3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure-methylesters (S., *C.* 1907 I, 1119). — Krystalle mit Krystallalkohol. F: 145°.

**Essigsäure-[3.6-dibrom-2-(4-diäthylamino-benzoyl)-benzoesäure]-anhydrid, Essigsäure-[3.6-dibrom-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)]-anhydrid**  $C_{20}H_{19}O_4NBr_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO \cdot O \cdot CO \cdot CH_3$  oder **4.7-Dibrom-3-acetoxy-3-[4-diäthylamino-phenyl]-phthalid**  $C_{20}H_{19}O_4NBr_2 = C_6H_3Br_2 \cdot \frac{C(O \cdot CO \cdot CH_3)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5)_2]}{CO} \cdot O$ . Zur Frage der Konstitution vgl. GRAEBE, *B.* 33, 2027; VAN DER HAAR, *R.* 47 [1928], 321. — B. Beim Erhitzen von 3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SEVERIN, *C. r.* 142, 1276; *C.* 1907 I, 1119). — Farblose Blättchen. F: 159° (S.).

**3-[2 oder 3-Nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 2' oder 3'-Nitroso-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . Die unter dieser Formel von LIMPICHT (*A.* 300, 232) beschriebene Verbindung wurde von O. FISCHER (*J. pr.* [2] 92 [1915], 55) als 3'-Nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2) (S. 667) erkannt.

**3.6-Dichlor-2-[3(P)-nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-3'(P)-nitroso-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{12}O_4N_2Cl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6H_3Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus 3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 663) in Essigsäure durch Natriumnitrit in der Kälte (SEVERIN, *C. r.* 130, 725; *Bl.* [3] 23, 380). — Gelbe Nadeln mit 1 Mol. Alkohol (aus Alkohol). F: 165°. Löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3(P)-nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-3'(P)-nitroso-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{10}O_4N_2Cl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Man trägt Natriumnitrit in kleinen Portionen in eine eisessigsäure Lösung der 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure ein, läßt das Gemisch einige Zeit stehen, destilliert den Eisessig im Vakuum ab, neutralisiert den Rückstand mit Soda und zersetzt das sich abscheidende Natriumsalz in wäßr. Lösung mit Schwefelsäure (HALLER, UMBROVE, *Bl.* [3] 25, 745). — Gelbe Schuppen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Methylalkohol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 129–130°, wasserfrei bei 145°. Verliert das Krystallwasser bei 110° ohne Zersetzung. Fast unlöslich in Wasser, löslich in Methylalkohol, leichter in Äthylalkohol.

**3.6-Dibrom-2-[3(P)-nitroso-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-3'(P)-nitroso-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{12}O_4N_2Br_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 3.6-Dibrom-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure in essigsaurer Lösung (SEVERIN, *C. r.* 142, 1275; *C.* 1907 I, 1119). — Gelbe Nadeln. F: 165°.

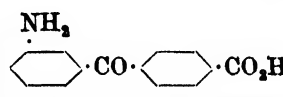
**3.6-Dibrom-2-[3(P)-nitroso-4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dibrom-3'(P)-nitroso-4'-diäthylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{14}O_4N_2Br_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(NO) \cdot CO \cdot C_6H_3Br_2 \cdot CO_2H$ . B. Bei der Einw. von Natriumnitrit auf 3.6-Dibrom-2-[4-diäthylamino-benzoyl]-benzoesäure in essigsaurer Lösung (S., *C.* 1907 I, 1119). — Gelbe Nadelchen. F: 155°.

**2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{14}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H^1$ . *B.* Aus 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (S. 661) in verd. Salzsäure mit Natriumnitrit unter Eiskühlung (LIMPRICHT, A. 300, 232). Beim Nitrieren einer gekühlten Lösung von 2-[4-Dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure (L., SEYLER, A. 307, 308; vgl. HALLER, GUYOT, C. r. 132, 746). — Gelbe säulenförmige Krystalle mit 1  $H_2O$  (aus verd. Alkohol). Schmilzt krystallwasserhaltig bei 114–115°, krystallwasserfrei bei 165° (L., S.), 170° (H., G.). Unverändert sublimierbar (L.). Schwer löslich in Äther, leicht in Alkohol; leicht löslich in konz. Säuren, ebenso in verd. Alkalien mit dunkelroter Farbe (L., S.). Die wäßr. Lösung schmeckt erst bitter dann intensiv zuckerartig (H., G.). —  $AgC_{16}H_{13}O_5N_2$ . Gelbe Nadeln (aus heißem Alkohol). Schwärzt sich am Lichte (L., S.). —  $Ba(C_{16}H_{13}O_5N_2)_2$ . Rote Prismen (L.).

**Methylester**  $C_{17}H_{16}O_5N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2 \cdot CH_3^2$ . *B.* Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die methylalkoholische Lösung von 2-[3-Nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure (HALLER, GUYOT, C. r. 132, 747). — Gelbe Prismen. F: 140°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Alkohol und Chloroform.

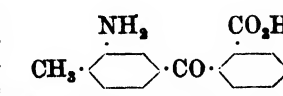
**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[3-nitro-4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-3'-nitro-4'-dimethylamino-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{10}O_5N_2Cl_4 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_2(NO_2) \cdot CO \cdot C_6Cl_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von rauchender Salpetersäure auf 3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-dimethylamino-benzoyl]-benzoesäure in Eisessig-Lösung (HALLER, UMBGROVE, Bl. [3] 25, 746). — Gelbe Schuppen (aus Methylalkohol). F: 147°.

**2. Aminoderivate der 4-Benzoyl-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 753).

**4-[3-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{11}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  *B.* Aus 4-[3-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 753) mit Zinnchlorür und verd. Salzsäure auf dem Wasserbade (LIMPRICHT, LENZ, A. 286, 318). — Krusten mit 1  $H_2O$  (aus Alkohol). Schmilzt bei 145° unter Wasserverlust. Unlöslich in Äther, löslich in heißem Wasser, Alkohol. —  $Ba(C_{14}H_{10}O_3N)_2$  (im Vakuum). Mikroskopische Krystalle. —  $C_{14}H_{11}O_3N + HCl$ . Nadeln. Schmilzt etwas oberhalb 250°. —  $2 C_{14}H_{11}O_3N + H_2SO_4 + 2 H_2O$ . Krystalle.

**4-[4-Amino-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Amino-benzophenon-carbonsäure-(4)**  $C_{14}H_{11}O_3N = H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot CO_2H$ . *B.* Bei der Reduktion von 4-[4-Nitro-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 754) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LIMPRICHT, SAMIETZ, A. 286, 331). — Hellgelbe Nadeln. F: 211°. Leicht löslich in Alkohol. —  $2 C_{14}H_{11}O_3N + H_2SO_4$ . Krystalle.

**2. Aminoderivate der 2-p-Toluyyl-benzoesäure**  $C_{15}H_{12}O_3 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 759).

**2-[3-Amino-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure, 3'-Amino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{15}H_{13}O_3N$ , s. nebenstehende Formel.  *B.* Durch Reduktion von 2-[3-Nitro-4-methyl-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 760) mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, A. 299, 314). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 100° gelblich und schmilzt bei 163°. Schwer löslich in heißem Wasser, sehr leicht in Aceton. —  $AgC_{15}H_{11}O_3N$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in heißem Wasser. —  $C_{15}H_{13}O_3N + HCl$ . Farblose Krystalle. Gibt Salzsäure an Wasser ab.

**3'.5'.x-Triamino-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{16}H_{15}O_3N_3 = (H_2N)_3C_6H_2(:O)(CH_3) \cdot CO_2H$ . *B.* Man führt 4'-Methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) durch Salpeterschwefelsäure in 3'.5'.x-Trinitro-4'-methyl-benzophenon-carbonsäure-(2) (Bd. X, S. 761, Zeile 6 v. o.; vgl. Bd. XIII, S. 902) über und reduziert diese mit Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205036; C. 1909 I, 475). — Schwer löslich in kalten organischen Lösungsmitteln. — Geht beim Erhitzen auf höhere Temperaturen in 1.3.x-Triamino-2-methyl-anthrachinon (S. 224) über.

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von O. FISCHER, J. pr. [2] 92, 55.

<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von EGERER, H. MEYER, M. 34, 69 sowie einer Privatmitteilung von H. MEYER.

**3. Aminoderivat der Benzyl-benzoyl-essigsäure  $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CH_2 \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 764).**

[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-benzoyl-essigsäure-äthylester (Benzalanilin-Benzoyl-essigsäureäthylester)  $C_{24}H_{22}O_3N = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Ist in zwei Formen bekannt; bezüglich der Art ihrer Isomerie vgl. die im Artikel  $\alpha$ -[ $\alpha$ -Anilino-benzyl]-acetessigsäure-äthylester (S. 658) angeführte Literatur.

a) Niedrigerschmelzende Form. *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) und Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) (SCHIFF, *B.* 31, 607). — Gelblich-weiße Krystalle (aus Benzol + Ligroin). *F*: 101°. Wird in Benzollösung von äther. Eisenchloridlösung nicht gefärbt. Die alkoh. Lösung wird von Eisenchlorid in der Kälte nur sehr langsam, beim Erwärmen sofort rot gefärbt.

b) Höhererschmelzende Form. *B.* Aus Benzoylessigester und Benzalanilin bei Gegenwart geringer Mengen Natriumäthylat (SCH., *B.* 31, 608). — Krystallinische Masse. *F*: 122°. Wird beim Zerdücken stark elektrisch. Ätherische Eisenchloridlösung färbt die Benzollösung sofort tiefrot.

**4. Aminoderivate der  $\alpha$ -Benzhydryl-acetessigsäure  $C_{17}H_{16}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 770).**

$\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester  $C_{23}H_{30}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* 146, 1040, 1277; *A. ch.* [8] 18, 413. — *B.* Aus 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Acetessigester auf dem Wasserbade in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure (*F.*, *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 406, 505). — Krystalle (aus Benzol + Petroläther). *F*: 128—129° (*F.*, *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 514). Die kalt bereitete essigsäure Lösung ist farblos, wird aber beim Erhitzen blau, unter Bildung von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Acetessigester (*F.*, *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 514). Geht beim Erhitzen mit alkoh. Natriumäthylat in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrylacetone (S. 111) über (*F.*, *C. r.* 146, 1040; *A. ch.* [8] 18, 520). —  $C_{23}H_{30}O_3N_2 + 2 HCl$  (*F.*, *C. r.* 144, 643). —  $C_{23}H_{30}O_3N_2 + 2 HCl + PtCl_4$  (*F.*, *C. r.* 144, 643).

Oxim  $C_{23}H_{31}O_3N_3 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH[C(:N \cdot OH) \cdot CH_3] \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Kochen von  $\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester in Alkohol mit salzsaurem Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumacetat (FOSSE, *C. r.* 146, 1040; *A. ch.* [8] 18, 517). — Nadeln (aus Alkohol). *F*: 205° (Quecksilberbad).

$\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester-bis-jodmethylat  $C_{25}H_{36}O_3N_2I_2 = [(CH_3)_2NI \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-äthylester mit Methyljodid im geschlossenen Rohr auf 100° (FOSSE, *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 517). — Krystalle (aus Alkohol). Färbt sich bei 175° grün und schmilzt bei etwa 180—181°.

**5. Aminoderivat der  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzhydryl-acetessigsäure  $C_{18}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .**

$\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetessigsäure-methylester  $C_{22}H_{28}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C(CH_3)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und  $\alpha$ -Methyl-acetessigsäure-methylester (Bd. III, S. 679) beim Erhitzen in Gegenwart von etwas Eisessig (FOSSE, *C. r.* 146, 1278; *A. ch.* [8] 18, 425, 552). — *F*: 113—114° (Quecksilberbad). Farblos löslich in kalter Essigsäure. Die essigsäure Lösung färbt sich in der Hitze intensiv blau, wobei Spaltung in 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Methylacetessigsäure-methylester eintritt. Erleidet unter dem Einfluß von konzentrierter alkoholischer Kalilauge Zersetzung unter Bildung von  $\alpha$ -[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-propionsäure (S. 543),  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-aceton (S. 112), Methylalkohol, Kohlendioxyd und Essigsäure.

**g) Aminoderivate einer Oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-20}O_3$ .**

$\beta$ -Amino- $\alpha$ -benzoyl-simtsäure-nitril  $C_{16}H_{14}ON_2 = C_6H_5 \cdot C(NH_2) \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit  $\beta$ -Imino- $\alpha$ -benzoyl-hydrozimtsäure-nitril  $C_6H_5 \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. X, S. 831.

$\beta$ -Anilino- $\alpha$ -benzoyl-simtsäure-nitril  $C_{22}H_{18}ON_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C(C_6H_5) \cdot C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$  ist desmotrop mit dem Monoanil des Dibenzoylessigsäure-nitrils  $C_6H_5 \cdot N \cdot C(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CN$ , Bd. XII, S. 528.

## h) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_3$ .

$\delta$ -Amino- $\beta,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha,\gamma$ -butadien- $\alpha$ -carbonsäure  $C_{19}H_{17}O_3N = C_6H_5 \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$  ist desmotrop mit  $\delta$ -Imino- $\beta,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -acetyl- $\alpha$ -butylen- $\alpha$ -carbonsäure  $C_6H_5 \cdot C : (NH) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot C(C_6H_5) : CH \cdot CO_2H$ , Bd. X, S. 838.

## i) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-26}O_3$ .

1. Aminoderivat der Benzhydryl-benzoyl-essigsäure  $C_{22}H_{18}O_3 = (C_6H_5)_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 787).

[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-benzoyl-essigsäure-äthylester  $C_{28}H_{32}O_3N_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . Zur Konstitution vgl. FOSSE, *C. r.* 146, 1041, 1277; *A. ch.* [8] 18, 415. — *B.* Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Benzoylessigester (Bd. X, S. 674) in Gegenwart einiger Tropfen Essigsäure auf dem Wasserbade (F., *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 406, 523). — Krystalle (aus Benzol). F: 181–182°; die kalt bereitete farblose essigsäure Lösung färbt sich beim Erhitzen blau unter Bildung von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Benzoylessigsäure-äthylester (F., *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 525, 526). Liefert mit alkoh. Natriumäthylatlösung  $\omega$ -[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-acetophenon (S. 124); mit konzentrierter alkoholischer Kalilauge daneben [4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-essigsäure (S. 543) (F., *C. r.* 146, 1041; *A. ch.* [8] 18, 527, 528). —  $C_{28}H_{32}O_3N_2 + 2 HCl + PtCl_4$  (F., *C. r.* 144, 643; *A. ch.* [8] 18, 525).

2. Aminoderivat der  $\alpha,\beta$ -Diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure  $C_{23}H_{20}O_3 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 787).

$\alpha$ -Anilino- $\alpha,\beta$ -diphenyl- $\gamma$ -benzoyl-buttersäure-nitril  $C_{23}H_{20}ON = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH(C_6H_5) \cdot C(C_6H_5)(NH \cdot C_6H_5) \cdot CN$ . *B.* Aus äquimolekularen Mengen Benzalacetophenon (Bd. VII, S. 478) und  $\alpha$ -Anilino-phenylelessigsäure-nitril (S. 464) in heißem Alkohol bei Zusatz von einigen Tropfen 50%iger Kalilauge bei 35° (CLARKE, LAPWORTH, *Soc.* 91, 704). — Nadeln (aus Alkohol). F: 200° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol, schwer in Benzol, Chloroform und Petroläther. — Liefert beim Erhitzen bis zum Schmelzpunkt 1.2.3.5-Tetraphenylpyrrol (Syst. No. 3093).

## 2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_4$ .

1. Aminoderivat der Benzoylglyoxylsäure  $C_9H_6O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 813).

2-Amino-benzoylglyoxylsäure, Chinisatinsäure  $C_9H_7O_4N = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO \cdot CO_2H$ . Die unter dieser Formel von BAYER, HOMOLKA (*B.* 16, 2219) beschriebene Verbindung wurde von KALB (*B.* 44 [1911], 1460) als Chinisatinhydrat  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} CO-CO \\ | \\ NH \cdot CO \end{smallmatrix} + H_2O$  erkannt und wird demgemäß unter Syst. No. 3237 behandelt.

### 2. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_{10}H_8O_4$ .

1. *Aminoderivate der Benzoylbrenztraubensäure*  $C_{10}H_8O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 814).

4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure  $C_{13}H_{11}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CO_2H$ . *B.* Durch Einw. von 4-Acetamino-acetophenon (S. 48) auf Oxalsäure-diäthylester (Bd. II, S. 535) in Gegenwart von metallischem Natrium und Verseifung des entstandenen Äthylesters (S. 670) mit siedender konzentrierter Salzsäure (BÜLOW, NOTTBOM, *B.* 36, 2696, 2698). — Schwach grünliche Nadeln (aus Wasser). F: 221,5°. Löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Aceton, Benzol, Chloroform und Ligroin; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbgrüner Farbe.

**Äthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Gelbliche Nadeln (aus Aceton). Schmilzt unscharf zwischen 80 und 124° (B., N., B. 36, 2696). — Beim Erhitzen mit salzsaurem Hydroxylamin in wäBr. Alkohol entstehen  $\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[4-acetamino-benzoyl]-propionsäure-äthylester (s. u.) und 5-[4-Acetamino-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4385). Gibt mit Benzoldiazoniumchloridlösung in wäBr. Alkohol bei Gegenwart von Natriumacetat  $\alpha, \gamma$ -Dioxo- $\beta$ -[phenylhydrazono]- $\gamma$ -[4-acetamino-phenyl]-buttersäure-äthylester  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N \cdot NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  (Syst. No. 2065). —  $Cu(C_{14}H_{14}O_5N)_2$ . Grünliche Nadeln (aus heißem Alkohol).

**$\alpha$ -Oximino- $\beta$ -[4-acetamino-benzoyl]-propionsäure-äthylester**  $C_{14}H_{15}O_5N_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C(N \cdot OH) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ . B. Aus 4-Acetamino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin in wäBrig-alkoholischer Lösung, neben 5-[4-Acetamino-phenyl]-isoxazol-carbonsäure-(3)-äthylester (Syst. No. 4385) (B., N., B. 36, 2697). — Farblose Nadeln (aus heißem Alkohol). F: 177–178°. Schwer löslich in Äther, Benzol und Ligroin, leicht in Eisessig und Aceton.

**N,N'-Oxalyl-bis-[4-amino-benzoylbrenztraubensäure-äthylester]**  $C_{28}H_{34}O_{10}N_4 = [C_6H_5 \cdot O_2C \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO]_2$ . B. Aus 4-Amino-acetophenon (S. 46) und Oxalsäurediäthylester in Gegenwart von metallischem Natrium (B., N., B. 36, 2699). — Nadeln (aus siedendem Eisessig). Beginnt bei 151° zu schmelzen, entwickelt bei 180–191° Gas, wird bei weiterem Erhitzen fest und schmilzt dann endgültig. Schwer löslich oder unlöslich in den meisten Lösungsmitteln. — Zerfällt durch Erhitzen mit 36%iger Natronlauge in 4-Amino-acetophenon und Oxalsäure.

2. **Aminoderivat der  $\beta$ -Chinonyl-crotonsäure**  $C_{10}H_8O_4 = (O)_2C_6H_3 \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 816).

**$\beta$ -[3,6-Dianilino-chinonyl-(2)]-crotonsäure** bzw. Dianil der  **$\beta$ -[3,6-Dioxy-chinonyl-(2)]-crotonsäure**  $C_{22}H_{18}O_4N_2 = HC \begin{smallmatrix} C(NH \cdot C_6H_5) \cdot CO \\ CO \cdot C(NH \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$  bzw.  $HC \begin{smallmatrix} C(N \cdot C_6H_5) \cdot C(OH) \\ C(OH) \cdot C(N \cdot C_6H_5) \end{smallmatrix} > C \cdot C(CH_3) : CH \cdot CO_2H$ . B. Aus  $\beta$ -Chinonyl-crotonsäure (Bd. X, S. 816) und Anilin (Bd. XII, S. 59) in Alkohol (BORSCH, B. 40, 2736). — Dunkelfarbige, bläulich-rot schimmernde Nadelchen. Zersetzt sich bei 232°. Löst sich in verd. Alkalilauge mit dunkelroter Farbe.

## b) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-14}O_4$ .

1. **Aminoderivat der  $\beta$ -Acetyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure**  $C_{12}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3) : CH \cdot CO_2H$ .

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -acetyl- $\beta$ -benzoyl-acrylsäure-nitril**, ms-[Aminocyanmethylen]-benzoylacetone  $C_{12}H_{10}O_4N_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO \cdot CH_3) : C(NH_2) \cdot CN$  ist desmotrop mit ms-[Iminocyanmethyl]-benzoylacetone  $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO \cdot CH_3) : C(NH) \cdot CN$ , Bd. X, S. 873.

2. **Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -äthyliden- $\alpha, \gamma$ -diacetyl-buttersäure**  $C_{16}H_{18}O_4 = CH_3 \cdot CH : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

**$\beta$ -Phenyl- $\gamma$ -[ $\alpha$ -methylamino-äthyliden]- $\alpha, \gamma$ -diacetyl-buttersäure-äthylester**  $C_{19}H_{20}O_5N = CH_3 \cdot C(NH \cdot CH_3) : C(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit  $\delta$ -Methylimino- $\beta$ -phenyl- $\alpha, \gamma$ -diacetyl-n-capronsäure-äthylester  $CH_3 \cdot C(N \cdot CH_3) : CH(CO \cdot CH_3) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. X, S. 875.

## 3. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

a) **Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure**  $C_nH_{2n-8}O_5$ .

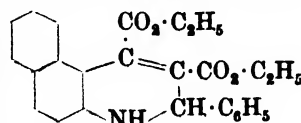
**4-Anilino-cyclopenten-(3)-on-(5)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylester**  $C_{17}H_{18}O_5N = C_6H_5 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} = C(CO_2 \cdot C_2H_5) \\ OC \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \end{smallmatrix} > CH_2$  ist desmotrop mit 4-Phenylimino-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(1,3)-diäthylester, Bd. XII, S. 538.

b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-10}O_5$ .

**2-Amino-1.1-äthylen-cyclopenten-(2)-on-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4) (?)**  
 $C_{11}H_{13}O_5N = \begin{array}{c} H_2C \\ | \\ H_2C \end{array} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} CO-CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5 \\ C(NH_2) \cdot C \cdot CO_2H \end{array}$  (?) ist desmotrop mit 2-Imino-1.1-äthylen-cyclopentanon-(5)-dicarbonsäure-(3.4)-äthylester-(4) (?), Bd. X, S. 901.

c) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-12}O_5$ .

**[ $\alpha$ -( $\beta$ -Naphthylamino)-benzyl]-oxalessigsäure-diäthylester  $C_{25}H_{25}O_5N = C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CO \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ .** B. Durch Einw. von Oxalessigester (Bd. III, S. 782) auf Benzal- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1281) (SIMON, CONDUCHÉ, *C. r.* 139, 298; S., MAUGUIN, *C. r.* 143, 427; *A. ch.* [8] 13, 365). — Farblose Nadeln (aus siedendem Alkohol). F: 162°. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heißem Alkohol (S., M.). — Geht beim Durchtränken mit kalter konzentrierter Schwefelsäure in den Phenyl-benzochinolindihydrid-dicarbonsäure-diäthylester der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3299) über; bei längerer Einw. größerer Mengen kalter konzentrierter Schwefelsäure entsteht neben dieser Verbindung der entsprechende Phenyl-benzochinolin-dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3300) (S., M.).

d) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_5$ .

**1. Aminoderivat der  $\alpha$ -Benzoyl-äthylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure  $C_{11}H_9O_5 = HO_2C \cdot CH : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .**

**$\beta$ -Amino- $\alpha$ -benzoyl-äthylen- $\alpha,\beta$ -dicarbonsäure  $C_{11}H_9O_5N = HO_2C \cdot C(NH_2) : C(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$ .** Derivate, die sich auch von der desmotropen Form  $HO_2C \cdot C(:NH) \cdot CH(CO \cdot C_6H_5) \cdot CO_2H$  ableiten lassen, s. Bd. X, S. 903 und 904 und Bd. XII, S. 538.

**2. Aminoderivat der  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -äthyliden- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure  $C_{18}H_{18}O_5 = CH_3 \cdot CH : C(CO_2H) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .**

**$\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -anilino-äthyliden]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester  $C_{25}H_{25}O_5N = CH_3 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : C(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$**  ist desmotrop mit  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -[ $\alpha$ -phenylimino-äthyl]- $\alpha'$ -acetyl-glutarsäure-diäthylester  $CH_3 \cdot C(:N \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot CH(C_6H_5) \cdot CH(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$ , Bd. XII, S. 538.

e) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-20}O_5$ .

**$\alpha,\alpha'$ -Bis-[ $\alpha$ -anilino-benzyl]-aceton- $\alpha,\alpha'$ -dicarbonsäure-diäthylester  $C_{25}H_{25}O_5N_2 = [C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_6H_5) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)]_2CO$ .** B. Aus 1 Mol.-Gew. Acetondicarbonsäure-diäthylester (Bd. III, S. 789) und 2 Mol.-Gew. Benzalanilin (Bd. XII, S. 195) in konz. Benzollösung (CH. MAYER, *Bt.* [3] 33, 498; vgl. SCHIFF, *B.* 31, 1390). — Krystallpulver. Der Schmelzpunkt schwankt je nach der Waschflüssigkeit, mit welcher das Pulver behandelt wird, zwischen 166° und 190°; Waschen mit Alkohol erhöht den Schmelzpunkt rasch (CH. M.). Unlöslich in Äther, Benzol, Ligroin, Chloroform (CH. M.). — Geht durch 1-stdg. Kochen mit Alkohol unter Verlust von 1 Mol. Anilin in  $N,\alpha,\alpha'$ -Triphenyl- $\gamma$ -piperidon- $\beta,\beta'$ -dicarbonsäure-diäthylester (Syst. No. 3368) über (CH. M.).



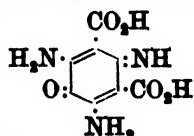
## 4. Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren mit 6 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-12}O_6$ .

#### Aminoderivate der Oxo-carbonsäuren $C_8H_4O_6$ .

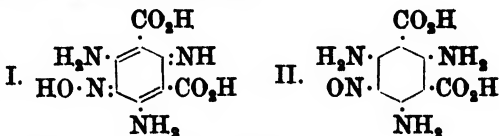
##### 1. Aminoderivate der Chinon-dicarbonsäure-(2.6) $C_8H_4O_6 = (O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ .

**3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)**  $C_8H_4O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Dikaliumsalz entsteht durch Erwärmen des 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitrils (s. u.) mit Kalilauge (NIEZKI, PETRI, *B.* 33, 1795). — Konz. Salzsäure zerlegt die Salze unter Bildung der Verbindung  $C_8H_5O_5N_2$  (s. u.). Durch Reduktion mit Zinnchlorür entsteht 2.4.6-Triamino-5-oxy-isophthalsäure (S. 640). — Monokaliumsalz  $KC_8H_3O_6N_2$ . Ziegelroter krystallinischer Niederschlag. — Dikaliumsalz. Krystalle. Löslich in Wasser mit blutroter Farbe.



Verbindung  $C_8H_5O_5N_2$ . *B.* Durch Einw. von konz. Salzsäure auf das Monokaliumsalz der 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) (s. o.) (N., P., *B.* 33, 1796). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

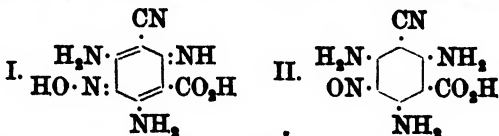
**3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6)** bzw. **5-Nitroso-2.4.6-triamino-isophthalsäure**  $C_8H_4O_6N_4$ , Formel I bzw. II. *B.* Aus den Kaliumsalzen der 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6) und salzsaurem Hydroxylamin (N., P., *B.* 33, 1797). — Wird von Zinnchlorür und Salzsäure zu 2.4.5.6-Tetraamino-isophthalsäure (S. 558) reduziert. — Natriumsalz  $NaC_8H_3O_6N_4$ . Gelbe Blättchen.



**3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril**, **3.5-Diamino-2-cyan-chinon-imid-(1)-carbonsäure-(6)**  $C_8H_4O_6N_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzamid (S. 640) mit Pottaschelösung, bis alles gelöst ist, fügt etwas fein verteilten Braunstein hinzu und zerlegt das nach dem Erkalten abgechiedene Kaliumsalz mit Salzsäure (N., P., *B.* 33, 1793). — Dunkelgelbe Nadeln. — Liefert durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure und Behandeln der hierbei entstehenden, nicht näher beschriebenen 2.4.6-Triamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Zusatz von etwas Zinnchlorür 2.4.6-Tris-acetamino-5-oxy-3-cyan-benzoesäure (S. 640). —  $NaC_8H_3O_6N_4$ . —  $KC_8H_3O_6N_4$ . Kupferrote Krystalle.

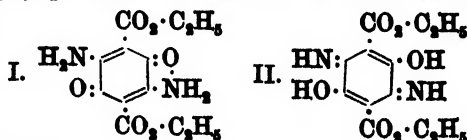


**3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitril**, **3.5-Diamino-2-cyan-chinon-imid-(1)-oxim-(4)-carbonsäure-(6)** bzw. **5-Nitroso-2.4.6-triamino-isophthalsäure-mononitril**, **5-Nitroso-2.4.6-triamino-3-cyan-benzoesäure**  $C_8H_4O_6N_4$ , Formel I bzw. II. *B.* Aus den Alkalisalzen des 3.5-Diamino-chinon-imid-(1)-dicarbonsäure-(2.6)-mononitrils (s. o.) und salzsaurem Hydroxylamin (N., P., *B.* 33, 1794). — Geht durch Reduktion in 2.4.5.6-Tetraamino-3-cyan-benzoesäure (S. 558) über. —  $KC_8H_3O_6N_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelrote Krystalle.



##### 2. Aminoderivate der Chinon-dicarbonsäure-(2.5) $C_8H_4O_6 = (O)_2C_6H_2(CO_2H)_2$ .

**3.6-Diamino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester** bzw. **3.6-Dioxy-chinon-diimid-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester**  $C_{12}H_{14}O_6N_2$ , Formel I bzw. II. *B.* Bei mehrstündigem Stehen von mit Alkohol befeuchtem 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Bd. X, S. 902) mit alkoh. Ammoniak (HANTZSCH, ZECKENDORF, *B.* 20, 1311). — Goldglänzende Blättchen (aus Chloroform). Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 270° (H., Z.). Sehr beständig; wird von Schwefeldioxyd und von Hydroxylamin nicht angegriffen (BÖNIGER, *B.* 21, 1762). Mit Zinn und Salzsäure entsteht 3.6-Diamino-hydrochinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (S. 645) (B.).



**3.6-Dianilino-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester** bzw. **3.6-Dioxy-chinon-dianil-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester**  $C_{24}H_{22}O_6N_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_6(:O)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$  bzw.  $(C_6H_5 \cdot N)_2C_6(OH)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)_2$ . B. Aus 3.6-Dichlor-chinon-dicarbonsäure-(2.5)-diäthylester (Bd. X, S. 902) und Anilin (Bd. XII, S. 59) (HANTZSCH, ZECKENDORF, B. 20, 1312). — Granatrote Krystalle. F: 246°.

### b) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-18}O_6$ .

**3-p-Toluidino-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester**  $C_{34}H_{28}O_6N = C_6H_4 \begin{cases} CO \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \\ CO \cdot C \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5)_2 \end{cases}$ . B. Durch kurzes Kochen von 3-Brom-naphthochinon-(1.4)-malonsäure-(2)-diäthylester (Bd. X, S. 909) mit überschüssigem p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) in konzentrierter alkoholischer Lösung (LIEBERMANN, B. 32, 920). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 122—124°. Unlöslich in kalten verdünnten Alkalien. — Liefert beim Kochen mit Alkali ein blaues Kaliumsalz, aus dessen wäßr. Lösung Säuren gelbe Flocken fallen, die Tonerdebeizen schwach gelb anfärben.

### c) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-22}O_6$ .

**$\alpha$ - $\zeta$ -Bis- $\beta$ -naphthylamino- $\gamma$ , $\gamma$ , $\delta$ , $\delta$ -tetraoxy- $\alpha$ - $\zeta$ -diphenyl-hexan- $\beta$ , $\varepsilon$ -dicarbonsäure-diäthylester**,  **$\beta$ , $\beta$ , $\beta$ , $\beta$ -Tetraoxy- $\alpha$ , $\alpha'$ -bis-[ $\alpha$ -( $\beta$ -naphthylamino)-benzyl]-adipinsäure-diäthylester**  $C_{44}H_{44}O_8N_4 = [C_6H_5 \cdot CH(NH \cdot C_{10}H_7) \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C(OH)_2]_2$  (?). B. Aus 1 Mol.-Gew. Ketipinsäurediäthylester (Bd. III, S. 835) und 2 Mol.-Gew. Benzal- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1284) in alkoh. Lösung (THOMAS-MAMERT, WEIL, Bl. [3] 23, 435). — Fast weiße Krystalle (aus Ligroin). F: 125°. Löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser.

### d) Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-26}O_6$ .

**$\gamma$ , $\delta$ -Diamino- $\alpha$ - $\zeta$ -dioxo- $\alpha$ - $\zeta$ -diphenyl- $\beta$ , $\delta$ -hexadien- $\beta$ , $\varepsilon$ -dicarbonsäure-diäthylester**  $C_{24}H_{24}O_6N_2 = [C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CO_2 \cdot C_2H_5) : C(NH_2) - ]_2$ . Vgl.  $\alpha$ - $\zeta$ -Dioxo- $\gamma$ , $\delta$ -diimino- $\alpha$ - $\zeta$ -diphenyl-hexan- $\beta$ , $\varepsilon$ -dicarbonsäure-diäthylester  $[C_6H_5 \cdot CO \cdot CH(CO_2 \cdot C_2H_5) \cdot C : (NH) - ]_2$ , Bd. X, S. 936.

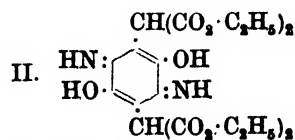
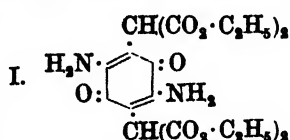
## 5. Aminoderivate einer Oxo-carbonsäure mit 8 Sauerstoffatomen.

**$\alpha$ -Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)** vom Schmelzpunkt 210°,  **$\alpha$ -[Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)]**  $C_{17}H_8O_8N = H_2N \cdot C_{14}H_4(:O)_2(CO_2H)_3$ . B. Bei der Reduktion von  $\alpha$ -[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] (Bd. X, S. 936) mit Zinnchlorür, beide gelöst in Kalilauge (ELBS, J. pr. [2] 41, 133). — Dunkelrote Blättchen (aus Wasser). F: 210°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol.

**$\beta$ -Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)** vom Schmelzpunkt 255°,  **$\beta$ -[Amino-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)]**  $C_{17}H_8O_8N = H_2N \cdot C_{14}H_4(:O)_2(CO_2H)_3$ . B. Bei der Reduktion von  $\beta$ -[Nitro-anthrachinon-tricarbonsäure-(1.2.4)] (Bd. X, S. 936) mit Zinnchlorür und Kalilauge (E., J. pr. [2] 41, 137). — Tiefrote Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 255°. Löslich in Wasser und Alkohol.

## 6. Aminoderivat einer Oxo-carbonsäure mit 10 Sauerstoffatomen.

**3.6-Diamino-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester** bzw. **3.6-Dioxy-chinondimid-di-malonsäure-(2.5)-tetraäthylester**  $C_{30}H_{26}O_{10}N_2$ , Formel I bzw. II. B. Aus 3.6-Dichlor-chinon-dimalonsäure-(2.5)-tetraäthylester (Bd. X, S. 940) und alkoh. Ammoniak in der Kälte (STIEGLITZ, Am. 13, 40). — Rote Nadeln. F: 159—160°. Löslich in alkalischen, unlöslich in sauren Flüssigkeiten.

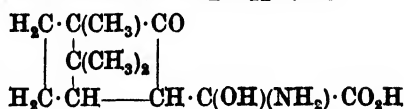


## N. Amino-oxy-oxo-carbonsäuren.

### 1. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 4 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-6}O_4$ .

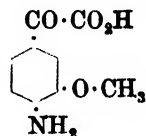
Amino - [campheryl - (3)] - glykolsäure,  
„Camphoformolamincarbonensäure“  $C_{12}H_{16}O_4N$ , s.  
nebenstehende Formel. Derivate s. bei Derivaten der  
„Campheroxalsäure“, Bd. X, S. 798.



#### b) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_nH_{2n-10}O_4$ .

##### 1. Aminoderivat der 3-Oxy-benzoylameisensäure $C_8H_6O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$ (Bd. X, S. 950).

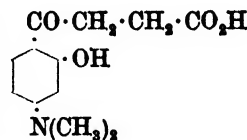
4-Amino-3-methoxy-benzoylameisensäure, 4-Amino-3-methoxy-phenylglyoxylsäure  $C_8H_6O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Oxydation von 4-Amino-3-methoxy-phenyltartronsäure (S. 645) (BOEHRINGER & Söhne, D. R. P. 117021; C. 1901 I, 237). — Gelbe Platten (aus Wasser). Färbt sich von 125° ab dunkler, sintert gegen 140° und schmilzt unter Zersetzung bei 147—148°.



##### 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren $C_{10}H_{10}O_4$ .

##### 1. Aminoderivate der $\beta$ -[2-Oxy-benzoyl]-propionsäure $C_{10}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ .

$\beta$  - [4 - Dimethylamino - 2 - oxy - benzoyl] - propionsäure  $C_{12}H_{16}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verseifung des entsprechenden Amids mit Ätzalkali (WEINSCHENK, C. 1903 II, 1433). — Schmilzt gegen 190°. Leicht löslich in Alkohol. Schwer löslich in verd. Essigsäure, etwas leichter in Salzsäure; leicht löslich in Natriumcarbonat. — Liefert beim Kondensieren mit m-Amino-phenolen Bernsteinsäurerhodamine, mit mehrwertigen Phenolen Bernsteinsäurerhodole.



Amid  $C_{12}H_{16}O_4N_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von 9,9 g Succinimid (Syst. No. 3201), 13,7 g 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) und 12—14 g Borsäure auf 150—175° (W., C. 1903 II, 1433). — Nadeln (aus Alkohol). F: 217—220° (Zers.). Ziemlich schwer löslich in Alkohol. Löslich in Säuren und in Ätzalkalien.

##### 2. Aminoderivate der Phenyl-acetyl-glykolsäure $C_{10}H_{10}O_4 = C_6H_5 \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ .

[4-Dimethylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[4-dimethylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester  $C_{12}H_{17}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Man erhitzt während einiger Minuten äquimolekulare Mengen Dimethylanilin und  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxo-buttersäure-methylester (Bd. III, S. 743) in Eisessig auf 100° (GUYOT, BADONNEL, C. r. 148, 847). — Blättchen (aus Schwefelkohlenstoff). F: 81°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. — Wird durch Cupriacetat bei gewöhnlicher Temperatur unter Abspaltung von Essigsäure zu 4-Dimethylamino-phenylglyoxylsäure-methylester (S. 651) oxydiert. Wäßr. Kalilauge spaltet in Eisessig, Methylalkohol und 4-Dimethylamino-phenylglykolsäure (4-Dimethylamino-mandelsäure S. 600); 90° warme konzentrierte Schwefelsäure spaltet in 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31), Kohlenoxyd, Essigsäure und Methylalkohol.

[4-Diäthylamino-phenyl]-acetyl-glykolsäure-methylester,  $\alpha$ -Oxy- $\alpha$ -[4-diäthylamino-phenyl]-acetessigsäure-methylester  $C_{14}H_{21}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH)(CO \cdot CH_3) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus Diäthylanilin und  $\alpha$ , $\beta$ -Dioxo-buttersäure-methylester in Eisessig bei 100° (G., B., C. r. 148, 847). — Prismen. F: 56°.

c) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure  $C_nH_{2n-14}O_4$ .

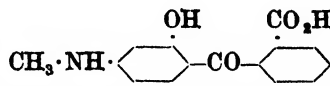
4-p-Phenetidino-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexen-(4)-on-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester  $C_{24}H_{27}O_5N = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C \begin{smallmatrix} CH_2 \cdot CH(C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3) \\ CH \end{smallmatrix} > CH \cdot CO_2 \cdot C_2H_5$  ist desmotrop mit 4-[4-Äthoxy-phenylimino]-2-[4-methoxy-phenyl]-cyclohexanon-(6)-carbonsäure-(1)-äthylester, Bd. XIII, S. 498.

d) Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_nH_{2n-18}O_4$ .

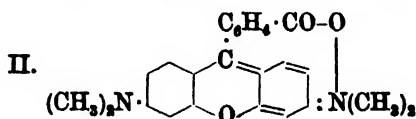
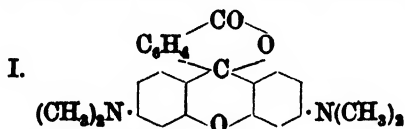
Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren  $C_{14}H_{10}O_4$ .

1. *Aminoderivate der 2-[2-Oxy-benzoyl]-benzoesäure*  $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ .

2-[4-Methylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Methylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{14}H_{13}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt Phthalimid (Syst. No. 3207) mit 3-Methylamino-phenol (Bd. XIII, S. 404) in Gegenwart von Borsäure auf 150—160° und verseift das entstandene rohe Amid der 2-[4-Methylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure mit verd. Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162034; C. 1905 II, 729). — F: 178—179°.



2-[4-Dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{16}H_{15}O_4N = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus äquimolekularen Mengen 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) und Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) durch Kochen in Benzol-Lösung (BINDSCHEDLER, D. R. P. 85931; *Frdl.* 4, 261) oder durch Verschmelzen bei 100° (Br., D. R. P. 87068; *Frdl.* 4, 262). — Tafeln (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Alkohol, ziemlich schwer in heißem Wasser;



löslich in heißer Sodalösung (Br., D. R. P. 85931). — Liefert bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure 4'-Dimethylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 630) (HALLER, *Guyot*, *Bl.* [3] 25, 203). Gibt mit 1 Mol.-Gew. 3-Dimethylamino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure Tetramethylrhodamin (Formel I bezw. II) (Syst. No. 2933) (Br., D. R. P. 85931). Über weitere Verwendung zur Darstellung von Rhodaminfarbstoffen vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 575, 576, 577, 578. — Calciumsalz. Tafeln (Br., D. R. P. 85931). — Bariumsalz. Nadeln (Br., D. R. P. 85931).

2-[4-Äthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Äthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{15}H_{15}O_4N = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus dem entsprechenden Amid durch Kochen mit verd. Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162034; C. 1905 II, 729). — Schmilzt bei 152—153° unter Rotfärbung; in verd. Alkalien und in Mineralsäure löslich (B. A. S. F.). — Kondensiert sich mit Oxyhydrochinon (Bd. VI, S. 1087) zu einem Produkt, das mit konz. Schwefelsäure einen grünen Farbstoff der Cöroleinreihe liefert (BAYER & Co., D. R. P. 196752; C. 1908 I, 1437). — Hydrochlorid. Nadeln (B. A. S. F.).

Amid  $C_{16}H_{16}O_4N_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Phthalimid (Syst. No. 3207) und 3-Äthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) in Gegenwart von Borsäure bei 150—160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162034; C. 1905 II, 729). — Brauner gelatinöser Niederschlag (aus der Lösung des Hydrochlorids durch Sodalösung). Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Chloroform, schwer in Äther und Benzol, unlöslich in Wasser und Lignol. — Hydrochlorid. Bräunlichrotes krystallinisches Pulver.

2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 4'-Diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)  $C_{17}H_{19}O_4N = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) und der äquimolekularen Menge 3-Diäthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 406) beim Kochen in Toluol (BINDSCHEDLER, D. R. P. 85931; *Frdl.* 4, 261) oder beim Verschmelzen bei 100° (Br., D. R. P. 87068; *Frdl.* 4, 262). — Nadeln. F: 203° (Zers.); sehr schwer löslich in Alkohol (HALLER, *Guyot*, C. r. 126, 1251). — Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Kalilauge (H., G., C. r. 126, 1251) oder mit Zink und Salzsäure (H., G., *Bl.* [3] 25, 204) entsteht 4'-Diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-

carbonsäure-(2) (S. 630). 2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure gibt bei der Kondensation mit Pyrogallol, Resorcylsäure, Gallussäure, Tannin oder Gallussäureamid in Gegenwart von Schwefelsäure beizenfärbende Farbstoffe der Phthaleinreihe (CASSELLA & Co., D. R. P. 122 352, 123 077; C. 1901 II, 251, 798). Bei der Kondensation mit Oxhydrochinon entsteht ein Produkt, das mit Schwefelsäure einen grünen Farbstoff der Cöroleinreihe liefert (BAYER & Co., D. R. P. 196 752; C. 1908 I, 1437). 2-[4-Diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure gibt beim Erhitzen mit m-Dialkylamino-phenolen Rhodamine (Br., D. R. P. 85 931). Auch die Kondensation mit 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 598) führt zu einem Rhodaminfarbstoff (Basler Chem. Fabr. 132 066; C. 1902 II, 171; vgl. *Schultz, Tab.* No. 576). Mit 4-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 574) erfolgt unter Abspaltung von Ammoniak Kondensation zu einem Farbstoff der Rhodoleinreihe, der tannierte Baumwolle in gelbten Tönen färbt (Br., D. R. P. 96 108; *Frdl.* 5, 229).

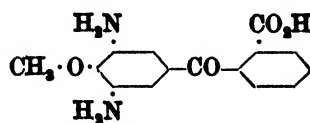
**3.6-Dichlor-2-[4-dimethylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-dimethylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{13}O_4NCl_2 = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Durch 3-stdg. Erhitzen von 100 g 3-Dimethylamino-phenol mit 160 g [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid (Syst. No. 2479) auf dem Wasserbade (SEVERIN, *Bl.* [3] 29, 60). — Krystalle. F: 191°. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Benzol und Toluol. — Geht beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in 5.8-Dichlor-3-dimethylamino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) über. Geht beim Erhitzen mit der berechneten Menge 3-Dialkylamino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure in die entsprechenden Rhodamine über.

**3.6-Dichlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.6-Dichlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{17}O_4NCl_2 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4Cl_2 \cdot CO_2H$ . B. Aus [3.6-Dichlor-phthalsäure]-anhydrid und 3-Diäthylamino-phenol in Toluol (Höchstes Farbw., D. R. P. 118 077; C. 1901 I, 602). — Amorph. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Chloroform; löslich in Sodalösung. — Durch Kondensation mit Oxynaphthalin-sulfonsäuren, z. B. mit Chromotropsäure (Bd. XI, S. 307) in Gegenwart von Schwefelsäure entstehen Farbstoffe, die direkt als Säurefarbstoffe verwendbar sind.

**3.4.5.6-Tetrachlor-2-[4-diäthylamino-2-oxy-benzoyl]-benzoesäure, 3.4.5.6-Tetrachlor-4'-diäthylamino-2'-oxy-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{18}H_{11}O_4NCl_4 = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_3(OH) \cdot CO \cdot C_6H_2Cl_4 \cdot CO_2H$ . B. Aus Tetrachlorphthalsäureanhydrid und 3-Diäthylamino-phenol (Höchstes Farbw., D. R. P. 118 077; C. 1901 I, 602; HALLER, UMBROVE, *Bl.* [3] 25, 746). — Krystalle (aus Alkohol). F: 198°; leicht löslich in Eisessig, löslich in den Alkoholen, schwer löslich in Benzol und Toluol (H., U.). — Liefert mit Oxynaphthalin-sulfonsäuren, z. B. Chromotropsäure (Bd. XI, S. 307) in Gegenwart von Schwefelsäure Farbstoffe, die direkt als Säurefarbstoffe verwendbar sind (H. F.). Kondensiert sich mit 3-Dimethylamino-phenol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure zu dem entsprechenden Rhodamin (Syst. No. 2933) (H., U.).

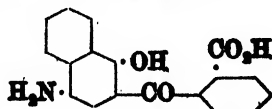
**2. Aminoderivat der 2-[4-Oxy-benzoyl]-benzoesäure**  $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 970).

**2-[3.5-Diamino-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure, 3'.5'-Diamino-4'-methoxy-benzophenon-carbonsäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_4N_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-[3.5-Dinitro-4-methoxy-benzoyl]-benzoesäure (Bd. X, S. 971) mit Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205 036; C. 1909 I, 475). — Körnige Krystalle. Schmilzt bei 215° unter Abspaltung von Wasser und Übergang in 1.3-Diamino-2-methoxy-anthrachinon (S. 277). Ziemlich löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol, sehr wenig in Benzol, Toluol oder Xylol. Leicht löslich in Alkalien und verd. Mineralsäuren.

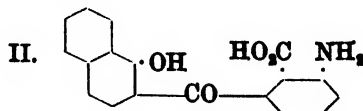
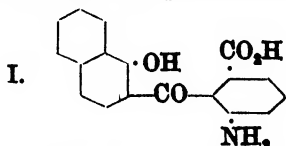


### e) Aminoderivate einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_4$ .

**2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure**  $C_{15}H_{11}O_4N$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kuppelt 2-[1-Oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 979) in alkal. Lösung mit Benzoldiazoniumchlorid und reduziert die entstandene Azo-verbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BENTLEY, FRIEND, THOMAS, WEHMANN, *Soc.* 91, 416; Clayton Aniline Co., D. R. P. 183 629; C. 1907 II, 367). — Krystallinisches Pulver; sehr wenig löslich in Benzol und Toluol, ziemlich in Eisessig oder Alkohol; in Natriumcarbonat braungelb löslich (Cl. A. Co.). — Geht beim Erhitzen für sich (Cl. A. Co.) oder beim Kochen in Nitrobenzol (B., F., TH., W.) in 10-Amino-9-oxy-naphtho-quinon (S. 280) über. Dieser Übergang findet teilweise schon beim Lösen von 2-[4-Amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure in heißer Essigsäure statt (B., F., TH., W.). —  $C_{15}H_{11}O_4N + HCl$ . Krystalle (aus Alkohol) (B., F., TH., W.).

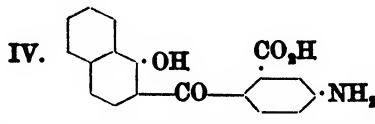
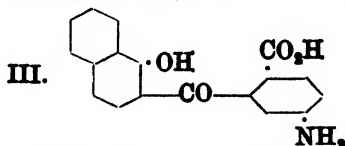


**3 oder 6-Amino-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure**  $C_{18}H_{13}O_4N$ , Formel I oder II. B. Man reduziert die entsprechende Nitroverbindung (Bd. X, S. 981) mit Ferrosulfat und



Natriumcarbonat (BENTLEY, FRIEDL, WEIZMANN, *Soc.* 91, 1590). — Graues Pulver (aus der Lösung in Natriumcarbonat durch Schwefelsäure gefällt). F: 167—170°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün; die rote Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erwärmen violett.

**4 oder 5-Amino-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure**  $C_{18}H_{13}O_4N$ , Formel III oder IV. B. Aus der entsprechenden Nitroverbindung (Bd. X, S. 981) durch Reduktion mit



Ferrosulfat in Gegenwart von Natriumcarbonat (B., F., W., *Soc.* 91, 1591). — Gelbes Pulver. F: 160—163°. Eisenchlorid färbt die alkoh. Lösung dunkelgrün.

## 2. Aminoderivate der Oxy-oxo-carbonsäuren mit 5 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-10}O_5$ .

**3-Amino-5,6-dimethoxy-**

**2-formyl-benzoesäure** bzw.

**4-Amino-3-oxy-6,7-di-**

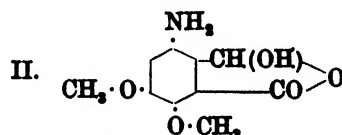
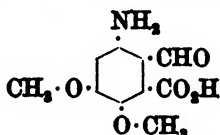
**methoxy-phthalid**  $C_{10}H_{11}O_5N$ ,

Formel I bzw. II, **Amino-opian-**

**säure**. B. Beim Kochen einer

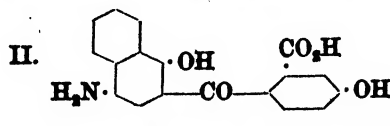
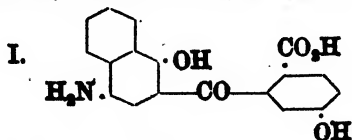
wäßr. Lösung von 1 Tln. Nitroopian-säure (Bd. X, S. 996) mit der Lösung von 5 Tln. Zinnchlorür in 18 Tln. Salzsäure (D: 1,19) (KLEMMANN, *B.* 20, 876). — Beginnt bei 220° sich zu bräunen. Löst sich in Natronlauge, Kalilauge und Barytwasser mit bläuvioletter Farbe. Die wäßr. Lösung des nicht näher beschriebenen Ammoniumsalzes wird durch Eisenchlorid grün gefärbt. Liefert mit Essigsäureanhydrid die Verbindung  $C_{24}H_{24}O_{11}N_2$  (s. u.). —  $C_{10}H_{11}O_5N + HCl$ . Nadeln. Wird durch Wasser hydrolysiert.

Verbindung  $C_{24}H_{24}O_{11}N_2$ . B. Beim Behandeln von Aminoopian-säure mit Essigsäureanhydrid (KLEMMANN, *B.* 20, 877). — Körnig-krySTALLINISCH. Schmilzt bei 232—233° unter Gasentwicklung. Unlöslich in Wasser und Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich löslich in Eisessig. Löslich in Natronlauge.



### b) Aminoderivat einer Oxy-oxo-carbonsäure $C_nH_{2n-24}O_5$ .

**4 oder 5-Oxy-2-[4-amino-1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure**  $C_{18}H_{13}O_5N$ , Formel I oder II. B. Man kuppelt Benzoldiazoniumchlorid und 4 oder 5-Oxy-2-[1-oxy-naphthoyl-(2)]-benzoesäure (Bd. X, S. 1011) in alkal. Lösung und reduziert die entstandene Azoverbindung



mit Zinnchlorür und Salzsäure (BENTLEY, FRIEDL, THOMAS, WEIZMANN, *Soc.* 91, 423). — Schwer löslich in Benzol. Löslich in Sodalösung; wird daraus durch Salzsäure wieder gefällt. Liefert beim Erhitzen in Eisessig oder Nitrobenzol 10-Amino-2,9-dioxy- oder 9-Amino-2,10-dioxy-naphthacenchinon (S. 293).



## O. Amino-sulfinssäuren.

### Aminoderivate der Monosulfinssäuren.

#### a) Aminoderivate der Monosulfinssäuren $C_nH_{2n-6}O_2S$ .

1. Aminoderivate der Benzolsulfinssäure  $C_6H_5O_2S = C_6H_5 \cdot SO_2H$  (Bd. XI, S. 2).

**3-Amino-benzol-sulfinssäure-(1), Anilin-sulfinssäure-(3)**  $C_6H_4O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Beim Behandeln einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der 3-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1) (S. 695) mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, A. 278, 252). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Verkohlt bei 210°, ohne zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Beim Erwärmen mit Säuren entstehen 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 688) und 3,3'-Diamino-diphenyldisulfoxyd (Bd. XIII, S. 426). Geht beim Digerieren mit gelbem Schwefelammonium in 3-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1) über. —  $AgC_6H_4O_2NS$ . Prismen.

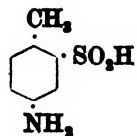
**4-Dimethylamino-benzol-sulfinssäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfinssäure-(4)**  $C_6H_4O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Neben einer isomeren Verbindung  $C_6H_4O_2NS$  (Bd. XII, S. 155), beim Zersetzen der durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 3 Mol.-Gew. Dimethylanilin in stark verd. Petrolätherlösung entstehenden Verbindung  $C_{16}H_{12}ON_2Cl_2S$  (Bd. XII, S. 155) mit Eiswasser (MICHAELIS, SCHINDLER, A. 310, 142). — Die freie Säure ist sehr wenig beständig; wird sie durch stärkere Säuren aus ihren Salzen abgeschieden, so zerfällt sie in 4,4'-Bis-dimethylamino-diphenylsulfoxyd (Bd. XIII, S. 538) und schweflige Säure. —  $NaC_6H_4O_2NS + aq$ . Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $KC_6H_4O_2NS + aq$ ? Tafeln (aus Wasser). Verwittert an der Luft.

**4-Diäthylamino-benzol-sulfinssäure-(1), N.N-Diäthyl-anilin-sulfinssäure-(4)**  $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Neben Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) und 4,4'-Bis-diäthylamino-diphenylsulfid (Bd. XIII, S. 540) bei der Zersetzung der durch Einw. von 1 Mol.-Gew. Thionylchlorid auf 2 Mol.-Gew. Diäthylanilin in Benzol entstehenden Verbindung  $C_{20}H_{20}ON_2Cl_2S$  (Bd. XII, S. 166) mit Eiswasser (MICHAELIS, SCHINDLER, A. 310, 153). — Die freie Säure gibt beim Erwärmen mit Säuren Schwefeldioxyd und 4,4'-Bis-diäthylamino-diphenylsulfoxyd (Bd. XIII, S. 540). —  $NaC_{10}H_{14}O_2NS$ . Krystalle (aus absol. Alkohol). —  $KC_{10}H_{14}O_2NS$ . Krystalle.

#### 2. Aminoderivate der Monosulfinssäuren $C_7H_7O_2S$ .

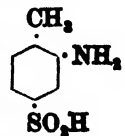
1. *Aminoderivat der Toluol-sulfinssäure-(2)*  $C_7H_7O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  (Bd. XI, S. 8).

**4-Amino-toluol-sulfinssäure-(2)**  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(2) mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, HEFFTER, A. 221, 347). — Prismen oder Nadeln. Schmilzt noch nicht bei 240°; fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser; 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,46 Tle. Säure (L., H.). — Wird von Zinn und Salzsäure nicht angegriffen (L., H.). Zersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren: L., H., A. 221, 355; vgl. auch L., A. 278, 255. Beim Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von Bromwasserstoffsäure entsteht 4-Brom-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 89) (L., H.). Läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von absol. Alkohol und Erwärmen der entstandenen Diazoverbindung mit absol. Alkohol in 4-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) überführen (L., H.). Geht beim Digerieren mit gelbem Schwefelammonium in 4-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(2) über (L., H.). —  $KC_7H_7O_2NS$ . Prismen (L., H.). —  $Ba(C_7H_7O_2NS)_2 + aq$ . Nadeln. Hält bei 130° noch 2 Mol. Krystallwasser zurück (L., H.).



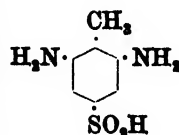
2. *Aminoderivate der Toluol-sulfinssäure-(4)*  $C_7H_7O_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  (Bd. XI, S. 9).

**2-Amino-toluol-sulfinssäure-(4)**  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln einer alkal. Lösung von 2-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(4) (S. 730) mit Natriumamalgam (LIMPRICHT, PAYSAN, A. 221, 361). — Tafeln. Zersetzt sich bei 160°, ohne zu schmelzen; 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 12° 0,1476 g Säure; kaum löslich in Alkohol; unlöslich in Äther und Benzol



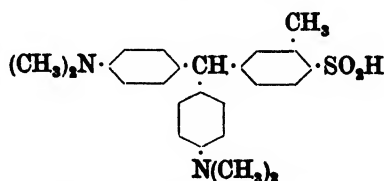
(L., P.). — Zersetzt sich durch Salzsäure: L., P., A. 221, 364; vgl. auch L., A. 278, 255. Verhalten gegen Chlorwasserstoffgas: L., P. Geht beim Digerieren mit gelbem Schwefelammonium in 2-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(4) über (L., P.). Läßt sich durch Behandeln mit salpetriger Säure in Gegenwart von Alkohol und Kochen der entstandenen Verbindung mit Alkohol in 2-Äthoxy-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 253) überführen (L., P.). —  $\text{AgC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}$ . Nadeln (L., P.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (L., P.).

**2.6-Diamino-toluol-sulfinsäure-(4)**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von 2.6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4) (S. 732) mit konz. Salzsäure (PERL, B. 18, 69). — Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ . 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 20,5° 0,0474 g wasserfreie Säure. Unlöslich in Alkohol, Äther und Essigsäure; löslich in Mineralsäuren. — Geht beim Behandeln mit Schwefelammonium in 2.6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4) über. —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.



### b) Aminoderivat einer Monosulfinsäure $\text{C}_n\text{H}_{2n-22}\text{O}_2\text{S}$ .

**4.4''-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfinsäure-(4)**  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotierung von 4-Amino-4.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 322) in Gegenwart von Schwefelsäure und Eintragen von Kupferpulver in die mit Schwefeldioxyd gesättigte Diazoniumsalzlösung unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 95830; *Frdl.* 5, 44). — Natriumsalz. Grünliche Blättchen. — Kaliumsalz. Nadeln; leicht löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Niederschlag; sehr wenig löslich in Wasser.



## P. Amino-sulfonsäuren.

In diese Klasse gehören u. a. die zahlreichen Mono- und Polysulfonsäuren der beiden Naphthylamine und der Polyaminonaphthaline. Entsprechend den „Leitsätzen für die systematische Anordnung“ erfolgt die Einteilung und Anordnung dieser Aminonaphthalinsulfonsäuren in diesem Handbuche nach den zugrunde liegenden Naphthalinsulfonsäuren (vgl. Bd. I, S. 17).

Jede einzelne Verbindung ist in Übereinstimmung mit dem von R. STELZNER bearbeiteten „Literatur-Register der Organischen Chemie“ unter zweierlei Namen aufgeführt; im einen ist die Stellung der Sulfogruppen mit möglichst kleinen Ziffern ausgedrückt, im anderen die Stellung der Aminogruppen. Die Umdeutung eines nach der einen Art bezifferten Namens in den gleichbedeutenden Namen der anderen Art sowie die schnelle Auffindung einer gesuchten Verbindung werden durch die folgende Übersicht erleichtert.

### Übersicht der Aminonaphthalinsulfonsäuren.

(Vgl. auch die Anmerkungen auf S. 919).

	Seite
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) . . . . .	757
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(3) . . . . .	= 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) . . . . . 757
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) . . . . .	= 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . . 739
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(5) . . . . .	= 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . . 744
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(6) . . . . .	= 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) . . . . . 758
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(7) . . . . .	= 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) . . . . . 765
1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(8) . . . . .	= 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . . 752
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . .	738
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(4) . . . . .	= 3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . . 739
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(5) . . . . .	= 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . . 748
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(6) . . . . .	= 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) . . . . . 760
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(7) . . . . .	= 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) . . . . . 763
2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(8) . . . . .	= 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) . . . . . 750

		Seite
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.4)	= 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	783
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.5)	= 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	788
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)		792
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.8)	= 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)	790
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.5)	= 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)	790
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	792
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6)	791
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)	= 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	789
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(4.6)	= 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)	790
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(4.7)	= 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	788
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)	= 4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)	787
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	783
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.8)	= 5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.4)	786
1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)	= 8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	785
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)		786
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)		787
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7)		790
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7)	792
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6)	791
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(4.7)	= 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)	788
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)	= 3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)	786
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 6-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	783
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)	= 7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3)	784
1-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.6)	= 4-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)	801
1-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.7)	= 4-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	800
1-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.5.7)	= 5-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	800
1-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(3.5.7)	= 5-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)	802
1-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)	= 8-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	801
1-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(4.6.8)	= 8-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)	800
2-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)		801
2-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.5.7)	= 6-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)	800
2-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(3.5.7)	= 6-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7)	802
2-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.7)	= 7-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.3.6)	802
2-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8)	= 7-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6)	800
2-Amino-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7)		803
1.2-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	767
1.2-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	754
1.2-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(5)	= 5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	755
1.2-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	767
1.2-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(7)	= 7.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	769
1.3-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(5)	= 5.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	755
1.3-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 5.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	768
1.3-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(7)	= 6.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	769
1.3-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(8)	= 6.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	766
1.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)		766
1.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 5.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	768
1.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)		767
1.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	767
1.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	755
1.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	754
1.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(3)	= 4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	767
1.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	754
2.3-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(6)	= 6.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)	769
2.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(4)	= 3.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1)	754

	Seite
1.2-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.4-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.7) 793
1.2-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)	= 7.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.6) 789
1.2-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 5.6-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3) 785
1.3-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 5.7-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3) 785
1.3-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(6.8)	= 6.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3) 786
1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)	= 4.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.6) 791
1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)	793
1.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)	= 3.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.6) 789
1.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(4.8)	= 3.8-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.5) 787
1.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 4.5-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.7) 793
1.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(4.5?)	= 4.5-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.8?) 790
2.3-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(5.7)	= 6.7-Diamino-naphthalin-disulfons.-(1.3) 785
2.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)	794
2.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)	= 3.6-Diamino-naphthalin-disulfons.-(2.7) 793

1.8-Diamino-naphthalin-trisulfonsäure-(2.4.5) = 4.5-Diamino-naphthal. trisulfons.-(1.3.8) 802

Systematische Untersuchungen über Bildung von Aminonaphthalin-sulfonsäuren (bezw. deren N-Alkyl- oder N-Aryl-Derivaten) durch Erhitzen von Oxynaphthalinsulfonsäuren mit Natriumdisulfitleösung und Behandlung der entstandenen Schwefligsäureester mit Ammoniak (bezw. Aminen), sowie über die umgekehrte Reaktion — Umwandlung von Aminonaphthalinsulfonsäuren in Oxynaphthalinsulfonsäuren durch Erhitzen mit Natriumdisulfitleösung und Zersetzung der entstandenen Schwefligsäureester mit Alkalien — siehe: BUCHERER, *J. pr.* [2] 69, 49; 70, 345; BU., STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 433; BU., SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 251; BU., UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 202; vgl. dazu BAYER & Co., D. R. P. 109102; *Frdl.* 5, 164; C. 1900 II, 359; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 115335, 117471, 120016, 121683, 122570, 125589, 126136, 132431, 134401; *Frdl.* 6, 185, 186, 187, 189, 190, 192, 193, 194, 196; C. 1901 I, 349, 1074; II, 74, 670, 1136, 1138, 1244; 1902 II, 81, 868.

## 1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren.

### a) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-6}O_3S$ .

#### 1. Aminoderivate der Benzolsulfonsäure $C_6H_5O_3S = C_6H_5 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 26).

##### *Monoaminoderivate der Benzolsulfonsäure.*

##### 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(2), Orthanilsäure  $C_6H_4O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus Phenylsulfamidsäure (Bd. XII, S. 578) durch Umlagerung mittels Schwefelsäure in kalter Eisessiglösung (BAMBERGER, KUNZ, *B.* 30, 2276). Aus 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* 56, 1, 5, 6, 10, 40). Durch Kochen eines Alkalisalzes der 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Zinkstaub und Wasser (WOHLFAHRT, *J. pr.* [2] 66, 556; vgl. GOLDSCHMIDT, ECKARDT, *Ph. Ch.* 56, 411 Anm. 3). Durch elektrolytische Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in alkal. Lösung (Wo.). Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Schwefelammonium (LEMPRECHT, *A.* 177, 79; BERNDSEN, *Lt.*, *A.* 177, 98). Die durch Nitrieren von Benzolsulfonsäure und Reduktion mit Schwefelammonium erhaltenen Amino-benzolsulfonsäuren können nach dem Umkrystallisieren mechanisch getrennt werden; die leichteren Krystalle der m-Säure werden abgeschlämmt; der Rückstand wird bei 100° getrocknet, wodurch die p-Säure ihr Krystallwasser verliert und zu Pulver zerfällt; sie wird durch Abbleiben von den Krystallen der o-Säure getrennt (BAHLMANN, *A.* 186, 308; vgl. FRANKLIN, *Am.* 20, 457). Durch Einw. von Schwefeldioxyd auf N-Phenyl-hydroxylamin (Syst. No. 1932) in 60%igem Alkohol oder in Wasser (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 286, 291; BAMBERGER, RISING, *B.* 34, 249). Aus 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 684) durch 8-stdg. Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und amorphem Phosphor im Druckrohr auf 110° (THOMAS, *A.* 186, 128) oder durch Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge (BENDSCHIEDLER, D. R. P. 84141; *Frdl.* 4, 90; KREIS, *A.* 286, 386; vgl. GRILOWSKI, *B.* 29, 1075; BOYLE, *Soc.* 95, 1698). Bei tropfenweisem Hinzufügen von Natriumhypobromitlösung zu einer alkal. Lösung der Benzamid-o-sulfonsäure (Bd. XI, S. 371) bei 80° (BRADSHAW, *Am.* 35,

339). — Wasserfreie rhomboederähnliche Krystalle oder vierseitige Säulen mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (BR., LI.). Unlöslich in Alkohol und Äther; schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (BR., LI.). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei 7° 1,060 g (BR., LI.), bei 15° 1,50 g (KR.) wasserfreie Säure. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 15° 1,436 g (BAH.), bei 19° 1,568 g (TH.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $3,3 \times 10^{-3}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 8, 406). — Verhalten gegen Kaliumpermanganat: LI., B. 18, 1421; WO., *J. pr.* [2] 66, 557. Bei der Einw. von Brom auf die wäßr. Lösung der Anilinsulfonsäure-(2) oder ihres Bariumsalzes entstehen 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 684), 4,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 684) und 2,4,6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (LI., A. 181, 196; vgl. BE., LI.; BAH.). Beim Eintragen von Chlorjod in die gekühlte salzsaure Lösung entstehen 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 685) und 4,6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 685) (BOYLE). Anilin-sulfonsäure-(2) lagert sich bei 7-stdg. Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 180—190° in Anilin-sulfonsäure-(4) um (BAM., KU.). Beim 4-stdg. Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2) mit rauch. Schwefelsäure auf 170—180° entsteht Anilin-disulfonsäure-(2,4) (S. 778) (ZANDER, A. 198, 17). Läßt man auf 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Anilin-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Schwefelsäure einwirken, so erhält man Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(2,2') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, *Bl.* [3] 31, 642). Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und von verd. Schwefelsäure auf 1 Mol.-Gew. Anilin-sulfonsäure-(2) (GR.) oder beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoh. Suspension von Anilin-sulfonsäure-(2) (FR.) entsteht o-Diazo-benzol-sulfonsäure  $C_6H_4O_3N_2S$  (Syst. No. 2202). Reagiert mit Formaldehyd und Blausäure unter Bildung von Phenylglycino-sulfonsäure (S. 683) (BRA., *Am.* 35, 342). —  $NH_4C_6H_4O_3NS$ . Krystalle (BR.). —  $KC_6H_4O_3NS + \frac{1}{2}H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (BAH.). —  $Cu(C_6H_4O_3NS)_2$ . Grün, krystallinisch (BR.). —  $AgC_6H_4O_3NS$ . Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (BAH.). —  $Ba(C_6H_4O_3NS)_2$ . Säulen. Leicht löslich in Wasser (BR., LI.). —  $Ba(C_6H_4O_3NS)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (TH.). —  $Pb(C_6H_4O_3NS)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen oder Prismen. 100 ccm wäßr. Lösung halten bei 6° 3,508 g wasserfreies Salz (BR., LI.).

Amid  $C_6H_4O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 2-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 68) mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 4). — Tafeln und Prismen (aus Wasser). F: 152,5—153,5°. Leicht löslich in warmem Wasser, in Alkohol, unlöslich in Benzol. — Liefert mit Ameisensäure bei 100° die Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} NH \cdot CH \\ SO_2 \cdot N \end{smallmatrix}$  bzw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} N=CH \\ SO_2 \cdot NH \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4491). —  $C_6H_4O_3N_2S + HCl$ . Nadeln.

2-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1). N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2)  $C_7H_9O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. CLAASZ, A. 380 [1911], 312; HALBERKANN, B. 54 [1921], 1836. — B. Beim Erhitzen von N-Methyl-acetanilid (Bd. XII, S. 245) mit Schwefelsäure auf 140—150°, neben Methandisulfonsäure (Bd. I, S. 579) (SMYTH, B. 7, 1240). — Die freie Säure ist wasserfrei; zersetzt sich bei 182°, ohne vorher zu schmelzen (S.). Die Salze sind äußerst leicht löslich (S.). —  $Ba(C_7H_9O_3NS)_2 + H_2O$  (S.).

Über eine durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Methylanilin hergestellte, vielleicht mit N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2) zu identifizierende Säure vgl. LIMPRICHT, MUNDELUS, B. 7, 1350; EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 609; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 417; HALBERKANN, B. 54 [1921], 1836.

Amid  $C_7H_{11}O_3N_2S = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Neben [N,N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid (s. u.) beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2)-amid (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 8). — Nadelchen (aus Wasser). F: 114,5—115,5°.

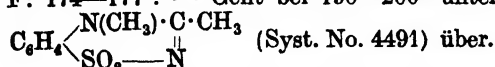
2-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1). N,N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(2)  $C_{11}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung von Dimethylanilinoxid (Bd. XII, S. 156) bei 0°, neben N,N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699), Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141), 2-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 362) (BAMBERGER, TSCHERNER, B. 32, 1883, 1893). — Nadeln (aus sehr wenig Wasser). F: 229—230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Amid  $C_7H_{13}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Neben [N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid (s. o.) beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2)-amid (s. o.) mit Methyljodid und Methylalkohol auf 100° (EKBOM, *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 8). — Tafeln (aus Wasser). Monoklin (SÖDERSTRÖM). F: 105,5—106,5°.

2-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid, [N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid  $C_8H_9O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Aus Anilin-sulfonsäure-(2)-amid und

Acetanhydrid bei 100° (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 6). — Flächenreiche Krystalle (aus Alkohol). Monoklin (SÖDERSTRÖM). F: 145—148°. — Geht bei 200° unter Wasserverlust in die Verbindung  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{N} \end{smallmatrix}$  bezw.  $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} = \text{C} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \end{smallmatrix}$  (Syst. No. 4491) über.

**2-[Acetylmethylamino]-benzol-sulfonsäure-(1)-amid**, [N-Methyl-N-acetyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid  $C_9H_{12}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Aus [N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid und Acetanhydrid bei 100° (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 12). — Prismen (aus Alkohol). Sintert bei 160°; F: 174—177°. — Geht bei 190—200° unter Wasserverlust in die Verbindung

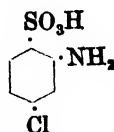


**2-Diacetyl-amino-benzol-sulfonsäure-(1)-amid**, [N.N-Diacetyl-anilin-sulfonsäure-(2)]-amid  $C_{10}H_{12}O_4N_2S = (CH_3 \cdot CO)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von Anilin-sulfonsäure-(2)-amid mit überschüssigem Acetanhydrid bei 100° (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 8). — Prismen (aus Alkohol). F: 191,5—192,5°.

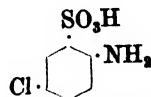
**2-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1)-ureid**  $C_8H_{10}O_4N_4S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus Anilin-sulfonsäure-(2)-amid, Kaliumcyanat und Salzsäure (E., *Bihang till Svenska Vet.-Akad. Handlingar* 27 II, No. 1, S. 12). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 200°.

**2-[Carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylglycin-o-sulfonsäure**  $C_8H_8O_5NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Man löst 8,65 g Anilin-sulfonsäure-(2) mittels 3,25 g wasserfreien Kaliumcarbonats in 50 ccm heißem Wasser, versetzt mit 10 ccm Salzsäure (D: 1,16) und dann mit konz. Kaliumcyanidlösung, bis das Gemisch gegen Kongopapier neutral ist; die hierauf mit Salzsäure schwach angesäuerte Lösung wird mit 3,75 ccm 40%iger Formaldehydlösung versetzt und erst ca. 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt, dann nach Zugabe einer konz. wäsr. Lösung von 8 g Kaliumhydroxyd bis zur Beendigung der Ammoniakentwicklung gekocht (BRADSHAW, *Am.* 35, 342). — Krystalle. — Saures Kaliumsalz. Schwer löslich in Wasser.

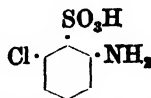
**4-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Sulfat des 3-Chlor-anilins (Bd. XII, S. 602) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbad (Post, MEYER, B. 14, 1607; CLAUß, BOFF, A. 265, 105) neben (nicht rein erhaltener) 3-Chlor-anilin-sulfonsäure-(4) (Cl., B.). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (P., M.; Cl., B.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 131; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 212939; C. 1909 II, 1397. — Salze: P., M.  $NaC_6H_3O_2NClS + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $NaC_6H_3O_2NClS + 2H_2O$ . Nadeln.  $Sr(C_6H_3O_2NClS)_2 + 9H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_6H_3O_2NClS)_2 + H_2O$ . Nadeln. Löslich in Alkohol.



**5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1 Tl. Sulfamidsäure mit 3 Tln. 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) auf 230° (PAAL, B. 34, 2753). Wurde von CLAUß, MANN, A. 265, 94 aus 4-Chlor-anilin mit rauchender Schwefelsäure (15%  $SO_3$ ) neben 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(3) erhalten. — Nadeln (aus Wasser). Krystallisiert nach Cl., M. in Prismen mit  $2H_2O$ . Zersetzt sich bei 280° (P.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfersalzen unter Druck Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 202565; C. 1908 II, 1307). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 135842; C. 1903 II, 1231). —  $AgC_6H_3O_2NClS$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (P.). —  $Ba(C_6H_3O_2NClS)_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (P.).

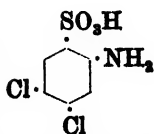


**6-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit Ferrohydroxyd (Post, MEYER, B. 14, 1607; CLAUß, BOFF, A. 265, 100). — Blättchen. Schwer löslich in Wasser (P., M.). —  $Ba(C_6H_3O_2NClS)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (P., M.).

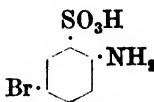




**4.5-Dichlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_3Cl_2O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3.4-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 626) durch Eintragen in rauchende Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) und Erwärmen auf 110–120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 162635; *C.* 1905 II, 1142) oder durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Schwefelsäure auf ca. 215°, vorteilhaft im Backofen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 172461; *C.* 1906 II, 479) bezw. durch Erhitzen des sauren 3.4-Dichlor-anilin-sulfats auf 200° (B. A. S. F.). Aus 4.5-Dichlor-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (B. A. S. F.; A.-G. f. A., D. R. P. 175022; *C.* 1906 II, 1536). — Nadeln (aus heißem Wasser). 1 Tl. löst sich in 294 [nicht 29,4 (J. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung)] Tln. Wasser von 15° (A.-G. f. A., D. R. P. 175022). 1 Tl. löst sich in 1000 Tln. Wasser bei 20°, in 200 Tln. siedendem Wasser (A.-G. f. A., D. R. P. 172461). Liefert eine Diazoverbindung, die farblos und gleichfalls sehr wenig löslich in Wasser ist (B. A. S. F.; A.-G. f. A., D. R. P. 172461). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F.; Höchstser Farb., D. R. P. 165823; *C.* 1906 I, 621. — Salze: A.-G. f. A., D. R. P. 172461. Natriumsalz. Blättchen. — Kaliumsalz. Krystalle. — Kupfersalz. Gelbgrüne Krystalle.



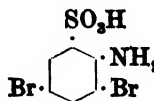
**5-Brom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4BrO_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen von Brom in eine wäßr. Lösung des Bariumsalzes der Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681), neben 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2) (s. u.) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (LIMPRICHT, A. 181, 196). Beim Erhitzen des nicht näher beschriebenen äthylschwefelsauren Salzes des 4-Brom-anilins (Bd. XII, S. 636) (NOELTING, B. 8, 1905). Aus 5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) durch Reduktion mit Schwefelammonium oder besser mit Zinn und Salzsäure (THOMAS, A. 186, 126). Man erhitzt 20 g 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) mit 10 g konz. Schwefelsäure bis zum Erstarren der Schmelze und dann noch 1 Stde. lang auf 170–180° (KREIS, A. 286, 381). — Wasserfreie Blättchen oder Nadeln mit 1  $H_2O$  (K.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 12° 0,431 g, bei 15° 0,463 g wasserfreie Säure (BAHLMANN, A. 186, 311), bei 22° 0,595 g wasserfreie Säure (TH.). 100 ccm der Lösung enthalten bei 15° 0,419 g krystallwasserhaltige Säure und 0,393 g der wasserfreien Säure (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,67 \times 10^{-2}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 408). — Gibt mit überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (NOE.). —  $KC_6H_4BrO_3NBrS$ . Leicht löslich in Wasser (TH.). —  $AgC_6H_4BrO_3NBrS$  (K.). —  $Ba(C_6H_4BrO_3NBrS)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Schuppen. Leicht löslich in Wasser (TH.). —  $Pb(C_6H_4BrO_3NBrS)_2 + 2 H_2O$ . Nadeln. Schwerer löslich in Wasser als Kalium- und Bariumsalz (TH.).



**5-Brom-2-[carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-phenylglycinsulfonsäure-(2)**  $C_8H_8BrO_5NS$  =  $HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit Kaliumcyanid und Formaldehyd, analog der Phenylglycin-o-sulfonsäure (S. 683) (BRADSHAW, Am. 35, 343). — Krystallflocken. Sehr leicht löslich in Wasser, schwerer in konz. Salzsäure. —  $KC_8H_7BrO_5NBrS$ . Krystallwasserhaltige Nadeln (aus heißem Wasser), verliert das Wasser beim Liegen an der Luft. Unlöslich in kaltem, löslich in heißem Wasser.

**4-Brom-phenylglycinmethylester-sulfonsäure-(2)**  $C_9H_{10}BrO_5NS$  =  $CH_3 \cdot O_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4Br \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Eindampfen der Lösung von 4-Brom-phenylglycinsulfonsäure-(2) in absol. Methylalkohol (Br., Am. 35, 343). — Unlöslich in Äther. Wird beim Kochen mit Natronlauge verseift.

**3.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_3Br_2O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 3.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 75) durch Erhitzen mit Zinn und konz. Salzsäure (LENZ, A. 181, 36). Beim Bromieren der Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681) oder ihres Bariumsalzes, neben 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (LIMPRICHT, A. 181, 196, 198). — Krystallisiert wasserfrei in Tafeln oder mit 1  $H_2O$  in Prismen. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, leicht in heißem, weniger in kaltem Wasser (L.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 10,5° 3,04 g wasserfreie Säure (L.). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 408. — Gibt mit überschüssigem Brom 2.4.6-Tribrom-anilin (L.). —  $NaC_6H_3Br_2O_3NBrS + H_2O$ . An der Luft verwitternde Prismen oder körnige luftbeständige Krystalle. 100 g wäßr. Lösung halten bei 12,2° 3,55 g wasserfreies Salz (L.). —  $KC_6H_3Br_2O_3NBrS + H_2O$ . Nadeln (L.). —  $Ca(C_6H_3Br_2O_3NBrS)_2$ . Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser (L.). —  $Ba(C_6H_3Br_2O_3NBrS)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle. 100 g wäßr. Lösung halten bei 11° 0,199 g wasserfreies Salz (L.). —

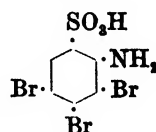


$\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (Lz.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Ziemlich löslich in Wasser (Lz.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + \text{PbO} + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Krystallpulver. Sehr wenig löslich in kaltem, schwer in heißem Wasser (Lz.).

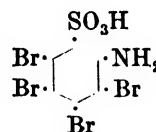
**4.5-Dibrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4.5-Dibrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, A. 197, 279). — Tafeln. Fast unlöslich in Alkohol, sehr schwer löslich in Wasser (S.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 10° 0,1089 g, bei 24° 0,1525 g Säure (S.). Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 408. Wird von Wasser bei 175° kaum verändert (S.). — Salze: S.  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{KC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Blätter. Sehr leicht löslich in heißem, viel weniger in kaltem Wasser. —  $\text{AgC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S}$ . Blättchen. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 11° 0,0531 g, bei 16° 0,0560 g Salz. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Säulen. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 11° 0,6696 g, bei 16° 0,6887 g wasserfreies Salz. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Drusenförmige Prismen. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 11° 0,1095 g, bei 16° 0,1179 g wasserfreies Salz.



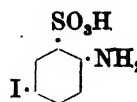
**3.4.5-Tribrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{NBr}_3\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 3.4.5-Tribrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) mit Zinn und konz. Salzsäure (LENZ, A. 181, 43). — Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Alkohol und Wasser. Elektrische Leitfähigkeit: OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 409. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{NBr}_3\text{S})_2 + 1\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.



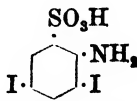
**3.4.5.6-Tetrabrom-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3.4.5.6-Tetrabrom-anilin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_1\text{O}_2\text{NBr}_4\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 3.4.5.6-Tetrabrom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, A. 197, 302). — Nadeln mit 2  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Leicht löslich in Alkohol, weniger in Äther. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 11° 0,0298 g wasserfreie Säure. Verliert bei 125° das Krystallwasser und beginnt bei 130° sich zu zersetzen. Wird beim Erhitzen mit Wasser bei 135° zersetzt. —  $\text{KC}_6\text{H}_1\text{O}_2\text{NBr}_4\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 11° 0,1056 g wasserfreies Salz. —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_1\text{O}_2\text{NBr}_4\text{S})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln und Tafeln. 100 g Lösung enthalten bei 11° 0,1230 g wasserfreies Salz. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_1\text{O}_2\text{NBr}_4\text{S})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. 100 g Lösung enthalten bei 11° 0,0154 g wasserfreies Salz.



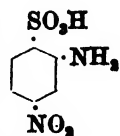
**5-Jod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NIS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von 16,3 g Chlorjod in eine gekühlte Lösung von 17,3 g Anilin-sulfonsäure-(2) in ca.  $1\frac{3}{4}$  l Wasser und 30 cm konz. Salzsäure, neben etwas 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. u.) (BOYLE, *Soc.* 95, 1698). Aus dem Kaliumsalz der 5-Jod-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Kalilauge auf dem Wasserbad (B., *Soc.* 95, 1700). — Platten (aus Wasser). — Gibt mit konz. Jodwasserstoffsäure bei 170° im geschlossenen Rohr wenig p-Dijod-benzol (Bd. V, S. 227). Gibt mit Chlorjod in verdünnter salzsaurer Lösung 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. u.).



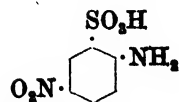
**3.5-Dijod-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_2\text{O}_2\text{NI}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von Chlorjod auf Anilin-sulfonsäure-(2) in verdünnter salzsaurer Lösung, neben 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) (B., *Soc.* 95, 1698). Bei der Einw. von Chlorjod auf 4-Jod-anilin-sulfonsäure-(2) (s. o.) in verdünnter salzsaurer Lösung (B., *Soc.* 95, 1713). — Violette Nadeln.



**4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698) mit rauchender  $\text{SO}_3$ -Krystalle enthaltender Schwefelsäure auf 160° (POST, HARDTUNG, A. 205, 102; BOYLE, *Soc.* 95, 1708). — Gelbbraune Prismen. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $8,5 \times 10^{-3}$  (EKBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 611). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (P., H.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dunkelbraune Spieße (aus Wasser). Löslich in 6–8 Tln. siedendem Wasser (P., H.).



**5-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit alkoh. Ammoniak im geschlossenen Rohr bei 120–140° (P. FISCHER, *B.* 24, 3789). — Gelbe Kryställchen. — Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Lackrot P (Höchstes Farbw., D. R. P. 128456; *C.* 1902 I, 550; *Schultz, Tab.* No. 132). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner: KALLE & Co., D. R. P. 126671, 133714; *C.* 1902 I, 84; II, 615; BAYER & Co., D. R. P. 212973; *C.* 1909 II, 946; *Schultz, Tab.* No. 133. —  $Ba(C_6H_4O_5N_2S)_2 + H_2O$  (P. F.).



Amid  $C_6H_4O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot NH_2$ . *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 73) mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr bei 120° (P. FISCHER, *B.* 24, 3790). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). *F.*: 210°.

**5-Nitro-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N,N-Dimethyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_8H_{10}O_5N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit Dimethylamin in wäbr. Lösung im geschlossenen Gefäß auf ca. 120–130° (KALLE & Co., D. R. P. 124907; *C.* 1901 II, 1103). — Natriumsalz. Gelbe Nadelchen. Leicht löslich in Wasser.

**5-Nitro-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{13}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit 4–5 Tln. Anilin (P. FISCHER, *B.* 24, 3798). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Anilin in Gegenwart von Glycerin und Calciumcarbonat auf 180–185° (ULLMANN, DAHMEN, *B.* 41, 3746). — Olivgrüne Blättchen (aus Salzsäure). Sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser (P. F.). — Gibt beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,12) oder 50%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade 4-Nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715) (U., D.; vgl. auch U., D. R. P. 193448; *C.* 1908 I, 1003). — Kaliumsalz. Orangefarbene Nadeln (P. F.). —  $Ba(C_{13}H_9O_5N_2S)_2 + 5 H_2O$ . Orangegelbe Nadeln (P. F.). — Anilinsalz  $C_6H_5N + C_{13}H_{10}O_5N_2S$ . Braune Nadeln mit violettem Glanz. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aceton, unlöslich in Äther und Benzol (P. F.).

Chlorid  $C_{13}H_9O_5N_2ClS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3Cl$ . *B.* Bei der Einw. von Phosphor-pentachlorid auf das Kaliumsalz der 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (s. o.) (P. F., *B.* 24, 3799). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Äther) von eigentümlichem Geruch. *F.*: 102° bis 104°. Leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform.

Amid  $C_{13}H_{11}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot NH_2$ . *B.* Beim Erwärmen von 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-chlorid (s. o.) mit Ammoniumcarbonat (P. F., *B.* 24, 3799). — Rotgelbe Krystalle (aus Alkohol). *F.*: 173°. Fast unlöslich in Wasser.

Anilid  $C_{13}H_{11}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Beim Erhitzen von 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-chlorid (s. o.) mit überschüssigem Anilin (P. F., *B.* 24, 3799). — Grünlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). *F.*: 164°.

**5-Nitro-2-[3-chlor-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 3'-Chlor-4-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{13}H_9O_5N_2ClS = C_6H_4Cl \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit 3-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 602) (ULLMANN, D. R. P. 193448; *C.* 1908 I, 1003). — 3-Chlor-anilin-Salz. Hellgelbe Nadeln. Leicht löslich in Alkohol, schwer in siedendem Wasser. Gibt beim Erwärmen mit 4 Tln. 45%iger Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade 3-Chlor-4'-nitro-diphenylamin (Bd. XII, S. 715).

**5-Nitro-2-o-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{13}H_{13}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit o-Toluidin, Glycerin und Calciumcarbonat auf 190° (ULLMANN, DAHMEN, *B.* 41, 3749). —  $NaC_{13}H_{11}O_5N_2S$ . Gelbe Nadeln (aus Alkohol). Löslich in Wasser und Essigsäure, schwer löslich in Aceton. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure (D: 1,12) auf dem Wasserbade in 4'-Nitro-2-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 787) über.

**5-Nitro-2-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{13}H_{13}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Toluidin, Wasser und Calciumcarbonat (U., D., *B.* 41, 3751). —  $NaC_{13}H_{11}O_5N_2S$ . Orangerote Nadeln mit blauem Oberflächenglanz (aus Wasser). Löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer löslich in Aceton. Geht beim Erwärmen mit Salzsäure auf dem Wasserbade in 4'-Nitro-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 906) über.

**5-Nitro-2-o-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Nitro-2-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{13}H_{11}O_6N_2S = CH_3 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz wird erhalten, wenn man 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit o-Anisidin (Bd. XIII,

S. 358), Kreide und Glycerin auf 175—185° erhitzt und zu der erhaltenen mit Wasser verdünnten Schmelze Pottasche fügt (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* 42, 1082). —  $\text{KC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther. Beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure entsteht 4'-Nitro-2-methoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 366).

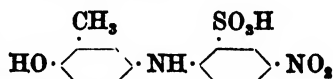
**4 - Nitro - 4' - oxy - diphenylamin - sulfonsäure - (2)**

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Die Salze entstehen aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) beim Erhitzen in Gegenwart wäbr. Natriumacetatlösung auf dem Wasserbade (Höchstes Farbw., D. R. P. 109352; *C.* 1900 II, 296), beim Kochen einer mit Pottasche neutralisierten Lösung von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem 4-Amino-phenol und Calciumcarbonat (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* 42, 1077) sowie beim Kochen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem 4-Amino-phenol, Bariumcarbonat und Wasser (U., J.). — Gelber Niederschlag. In Wasser schwer löslich (H. F., D. R. P. 109352). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck (H. F., D. R. P. 112180; *C.* 1900 II, 701), beim Erwärmen der Salze mit verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 95—100° (U., D. R. P. 193448; *C.* 1908 I, 1003; U., J.) 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali kann je nach den Versuchsbedingungen ein blauer (H. F., D. R. P. 109352) oder ein schwarzer (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 114265; *C.* 1900 II, 998) Baumwollfarbstoff erhalten werden. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Rote Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit gelber Farbe, löslich in Eisessig, schwer löslich in Alkohol und Aceton (U., J.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_9\text{O}_6\text{N}_2\text{S})_2$ . Orangegelbe Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in siedendem Wasser, schwer in Alkohol (U., J.).

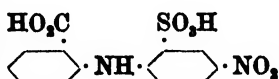


**5-Nitro-2-p-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen einer mit Pottasche neutralisierten Lösung von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) und Kreide (ULLMANN, JÜNGEL, *B.* 42, 1081). —  $\text{KC}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ . Gelbe Nadeln. Löslich in siedendem Wasser, Alkohol und Eisessig. Liefert beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure 4'-Nitro-4-methoxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 445).

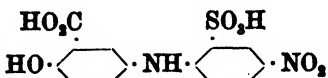
**4' - Nitro - 4 - oxy - 3 - methyl - diphenylamin - sulfonsäure - (2')**  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit 4-Amino-o-kresol (Bd. XIII, S. 576), Natriumacetat und Wasser im geschlossenen Rohr auf 120° (Höchstes Farbw., D. R. P. 113516; *Frül.* 6, 650; *C.* 1900 II, 796). — Liefert bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure 4-Oxy-4'-amino-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (S. 715). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht ein schwarzer Farbstoff. — Natriumsalz. Rötlichbraune Nadeln.



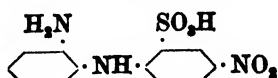
**4' - Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2')**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch längeres Kochen der wäbr. Lösungen von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und Anthranilsäure (S. 310) bei Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, D. R. P. 193351; *C.* 1908 I, 429). — Gibt bei der Reduktion 4'-Amino-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2') (S. 716). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.



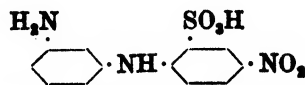
**4' - Nitro - 4 - oxy - diphenylamin - carbonsäure - (3)-sulfonsäure-(2')**  $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Amino-salicylsäure (S. 579) und 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in sodaalkalischer Lösung beim Erhitzen auf dem Wasserbade (Höchstes Farbw., D. R. P. 109150; *C.* 1900 I, 1215). — Isabellfarbiges krystallinisches Pulver. Zersetzt sich über 260° unter Gasentwicklung (H. F., D. R. P. 109150). — Beim Erhitzen mit verd. Säuren unter Druck entsteht 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3) (H. F., D. R. P. 114269; *C.* 1900 II, 931). Liefert mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 120—180° einen olivgrünen Schwefelfarbstoff (H. F., D. R. P. 109150).



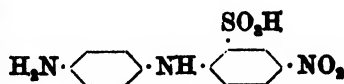
**4 - Nitro - 2' - amino - diphenylamin - sulfonsäure - (2)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit salzsaurem o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6), Wasser und Kreide (ULLMANN, DAHMEN, *B.* 41, 3754). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). Löslich in siedendem Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Benzol, Äther, Ligroin. — Gibt beim Erwärmen mit 70 vol.-%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade neben geringen Mengen von 4'-Nitro-2-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 17) 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 237).



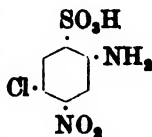
**4-Nitro-3'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{11}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit frisch destilliertem *m*-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33), Wasser und Kreide (U., D., *B.* 41, 3753). — Gelbbraune Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser und Alkohol. — Geht beim Erwärmen mit 70 vol.-%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade in 4'-Nitro-3-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 41) über.



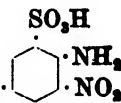
**4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{11}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit *p*-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61), Wasser und Kreide (U., D., *B.* 41, 3752). — Gelbbraune Nadeln. Schwer löslich in Alkohol; leicht löslich in Alkalien mit gelber Farbe. — Gibt beim Erwärmen mit 68 vol.-%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade neben 4-Nitro-anilin 4'-Nitro-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 79); mit stärkerer Schwefelsäure (80–85%) entsteht nur 4-Nitro-anilin.



**5-Chlor-4-nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-5-nitro-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 4-Chlor-3-nitro-anilin (Bd. XII, S. 731) und rauchender Schwefelsäure bei 170–180° oder Chlorsulfonsäure bei 130–150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132968; *C.* 1902 II, 315). — Bräunlich gefärbte Krystalle (aus heißem Wasser). Verwertung zur Herstellung eines Azofarbstoffs: B. A. S. F. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln (aus Wasser).

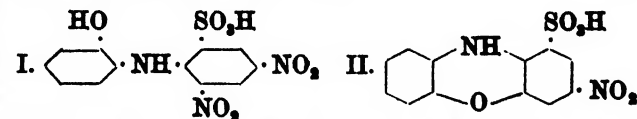


**3,5-Dinitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4,6-Dinitro-anilin-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2N_4S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) beim Erwärmen mit Ammoniak (ULLMANN, HERRE, A. 366, 113). —  $KC_6H_3O_2N_4S$ . Gelbe Prismen (aus Wasser). Verpufft beim Erhitzen. Schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

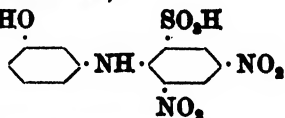


**3,5-Dinitro-2-anilin-benzol-sulfonsäure-(1), 4,6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_9O_3N_5S = C_6H_4NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Anilinsalz wird erhalten durch Kochen des Kaliumsalzes der 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit Anilin in wäsr. Lösung (U., H., A. 366, 115; vgl. auch Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* 1905 II, 1520). — Anilinsalz  $C_{12}H_9N + C_{12}H_9O_3N_5S$ . Orangegelbe Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Äther, löslich in Alkohol (U., H.).

**4,6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2')**  $C_{12}H_9O_3N_3S$ , Formel I. *B.* Aus 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) und dem Natriumsalz der 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) beim Erhitzen in wäsr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (ULLMANN, HERRE, A. 366, 116; vgl. Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 200736; *C.* 1908 II, 839). — Beim Erwärmen mit verd. Natronlauge entsteht 2-Nitro-phenoxazin-sulfonsäure-(4) (Formel II) (Syst. No. 4333) (U., H.; A.-G. f. A.).



**4,6-Dinitro-3'-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_9O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) und 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) beim Erhitzen der wäsr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 116339; *C.* 1901 I, 76). — Krystalle. Löslich in Soda. Gibt mit Alkalipolysulfiden einen violettbraunen Baumwollfarbstoff.



### 3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

**3-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(3), Metanilsäure**  $C_6H_4O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der elektrolytischen Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) in verdünnter schwefelsaurer Lösung (HAUSSERMAN, *Ch. Z.* 17, 209). Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Zinnbromür und Bromwasserstoffsäure (GOLDSCHMIDT, INGEBRECHTSEN, *Ph. Ch.* 48, 435, 441, 454; Go., *SUNDE, Ph. Ch.* 56, 1, 5, 6, 7, 41). Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) durch Reduktion mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, A. 177, 73; BERNDSEN, A. 177, 82; vgl. LAURENT, J. 1850, 418; SCHMITT, A. 190, 164). Mechanische Trennung der drei Amino-benzolsulfonsäuren, die bei der Reduktion eines Gemisches der drei Nitrobenzolsulfonsäuren mit Schwefelammonium entstehen, s. bei 2-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), S. 681. Durch



Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester (Bd. XI, S. 69) mit Zinnchlorür ( $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.) und Salzsäure in alkoh. Lösung (FLÜRSCHHEIM, *J. pr.* [2] 71, 525). Aus 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 693) durch Koochen in wäbrig-alkalischer Lösung mit Zinkstaub (KREIS, A. 286, 379). Anilin wird teilweise in seine m-Sulfonsäure verwandelt, wenn Anilinsulfat in stark rauchende Schwefelsäure eingetragen wird (ARMSTRONG, BERRY, *Chem. N.* 82, 46).

Krystallisiert in der Regel wasserfrei in Nadeln; bei sehr langsamer Abscheidung aus wäbr. Lösung in der Kälte entstehen Prismen mit  $1\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O, die an der Luft langsam verwittern (BERNSEN, A. 177, 82). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (BERN.). Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (BERN.). 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 7° 1,276 g wasserfreie Säure (BERN.). 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 9° 1,9571 g wasserfreie Säure (KREIS). 1 Tl. wasserfreie Säure löst sich bei 15° in 68 Tln. Wasser (SCHMITT), in 55,57 Tln. Wasser (JANOVSKY, *M.* 3, 244). Die wäbr. Lösung färbt sich an der Luft rot (BERN.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,85 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 406). Grad der Farbveränderungen von Methylorange durch Anilin-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 165. — Gibt mit Chromsäuregemisch (V. MEYER, STÜBER, A. 165, 164) oder mit Braunstein und Schwefelsäure (BERNSEN) kein Chinon. Einw. von Kaliumpermanganat auf Anilin-sulfonsäure-(3): LIMPRICHT, B. 18, 1419; vgl. ANGELI, VALORI, R. A. L. [5] 22 I [1913], 137. Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in eine heiße wäbrige Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) entsteht 4.6(1)-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 692) (BECKURTS, A. 181, 212). Bei hinreichend langer Einw. von Chlor wird Chloranil (Bd. VII, S. 636) erhalten (BECKURTS). Wird Anilin-sulfonsäure-(3) in sehr verd. Lösung in der Kälte mit einer wäbr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Brom versetzt, so bilden sich 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 692) und 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 693) (LANGFURTH, A. 191, 176). Trägt man 2 Mol.-Gew. Brom in eine heiße wäbrige Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) ein, so erhält man fast ausschließlich 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) (BERNSEN; BECKURTS). Mit 3 Mol.-Gew. Brom entsteht 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 694) (BERNSEN), neben etwas 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) und etwas Bromanil (Bd. VII, S. 642) (BECKURTS). Bei Anwendung von mehr als 3 Mol.-Gew. Brom entsteht Bromanil (BECKURTS). Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Chlorjod auf eine Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) in verd. Salzsäure bildet sich 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 694) (KALLE & Co., D. R. P. 129808; C. 1902 I, 899; vgl. BOYLE, *Soc.* 95, 1715). Läßt man auf 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der Anilin-sulfonsäure-(3) in wäbr. Lösung 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Schwefelsäure einwirken, so erhält man Diazoaminobenzoldisulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, *Bl.* [3] 31, 642). Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine wäbr. Suspension von Anilin-sulfonsäure-(3) unter Kühlung erhält man m-Diazo-benzolsulfonsäure C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (Syst. No. 2202) (BERNSEN). Trägt man 5 g Anilin-sulfonsäure-(3) bei -5° in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) ein, erwärmt bis zur beginnenden Gasentwicklung, kühlt dann sofort stark und gießt vorsichtig in ein gekühltes Gemisch von 70 ccm Alkohol und 30 ccm Äther, so scheidet sich 5-Nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1) C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (Syst. No. 2202) ab (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 339, 232). Beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(3) mit rauchender Schwefelsäure auf 180° entsteht Anilin-disulfonsäure-(3.5) (S. 779) (DREBS, B. 9, 552; ZANDER, A. 198, 21; SCHULTZ, B. 39, 3347). Beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 280—290° entsteht 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* 2, 11). JANOVSKY (*M.* 3, 244) erhielt bei vorsichtigem Schmelzen mit Ätznatron Resorcin. Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein olivfarbener Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; C. 1898 II, 688). Anilin-sulfonsäure-(3) läßt sich durch Kondensation mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in 2'.4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (S. 690) überführen (DAHL & Co., D. R. P. 101862; C. 1899 I, 1172). Beim Erhitzen von Salzen der Anilin-sulfonsäure-(3) mit Essigsäureanhydrid entstehen Salze der N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 691) (NIETZKI, BENCKISER, B. 17, 708; EGER, B. 21, 2580; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 407), desgleichen beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Wasser (Höchstes Farbw., D. R. P. 129000; C. 1902 I, 686). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen der Alkalisalze von Anilin-sulfonsäure-(3) und 2-Chlor-benzoesäure in wäbr. Lösung auf 120° in Gegenwart von Kupferpulver entsteht Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(3') (S. 691) (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1162). Beim Koochen von Anilin-sulfonsäure-(3) mit Tetramethyl-4.4'-diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und verd. Schwefelsäure am Rückflußkühler entsteht 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773) (GIRGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* 4, 212; FRITSCH, B. 29, 2300; vgl. SUAIS, *Bl.* [3] 17, 518). — Anilin-sulfonsäure-(3) gibt mit Lignin eine Gelbfärbung (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 411). — Anilin-sulfonsäure-(3) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Metanilgelb (Schultz, *Tab.* No. 134); zur Verwendung vgl. ferner Schultz, *Tab.* No. 135, 136, 210, 256, 257, 258, 542.

Ba(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 5 H<sub>2</sub>O (KREIS). — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Säulen. Leicht löslich in Wasser (BERNSEN). Das Krystallwasser entweicht größtenteils schon über



Schwefelsäure. —  $Pb(C_6H_4O_2NS)_2$ . Sechseckige Prismen. 100 cem wäsr. Lösung enthalten bei 6° 2,600 Tle. Salz (BERNSEN). —  $3C_6H_7O_2NS + H_3PO_4$ . Körnige Krystalle. Wird durch Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, *Ch. Z.* 25, 262).

Amid  $C_6H_5O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Aus 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 70) mit Schwefelammonium (LUMPRICHT, A. 177, 72; L., HYBBENETH, A. 221, 204). — Blättchen oder Nadeln. F: 142°; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol (L., H.). — Leitet man salpetrige Säure in ein stark abgekühltes Gemisch des Amids mit Salpetersäure, so erfolgt Lösung, aus welcher absoluter Alkohol entweder nur m-Sulfamid-benzoldiazoniumnitrat (Syst. No. 2202) oder außerdem Diazaminobenzoldisulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2237) ausfällt (L., H.). —  $C_6H_5O_2NS + HCl$ . Nadeln. Schmilzt unter Zersetzung bei 235°; leicht löslich in Wasser und Alkohol (L., H.).

3-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Neben N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) durch allmähliches Eintragen von Methylanilin (Bd. XII, S. 135) in die doppelte Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von ca. 25% Anhydridgehalt und Hinzufügen von 3 Gew.-Teilen rauchender Schwefelsäure von 75% Anhydridgehalt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48151; *Frdl.* 2, 13; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 410; BOHN, Privatmitteilung). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 285–290° (G., SCH.). In Alkohol unlöslich (G., SCH.). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 7,63 Tle. (G., SCH.). — Gibt bei der Kalischmelze 3-Methylamino-phenol (Bd. XIII, S. 404) (B. A. S. F.; G., SCH.). —  $NaC_7H_9O_2NS$ . Krystallpulver. In Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich (G., SCH.). —  $Ba(C_7H_9O_2NS)_2$ . Krystallpulver. In Wasser leicht löslich (G., SCH.).

3-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N,N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben der N,N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) beim Erhitzen von Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) mit rauchender Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* 2, 11; BOHN, Priv.-Mitt.; DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* 78, 54; ARMSTRONG, *Report of the British Assoc. for the advancement of science* 1899, 685; vgl. SMYTH, B. 6, 344; 7, 1237; ARMSTRONG, B. 6, 663; LAAR, *J. pr.* [2] 20, 260; MICHAELIS, GODCHAUX, B. 23, 556). — Liefert bei der Natronschmelze 3-Dimethylamino-phenol (Bd. XIII, S. 405) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* 2, 11; JUNGHAHN, *Ch. I.* 26, 58).

3-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Neben N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) durch allmähliches Eintragen von Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) in die doppelte Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt und Hinzufügen von 3 Gew.-Teilen rauchender Schwefelsäure von 75% Anhydridgehalt bei einer 50° nicht übersteigenden Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 48151; *Frdl.* 2, 13; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 414; BOHN, Privatmitteilung; vgl. SMYTH, B. 7, 1241). — Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei 294° (G., SCH.). 100 Tle. wäsr. Lösung enthalten bei 15° 2,15 Tle. Säure (G., SCH.). Elektrolitische Dissoziationskonstante  $k: 1,58 \times 10^{-4}$  (G., SCH.). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali 3-Äthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) (B. A. S. F.; G., SCH.). —  $NaC_8H_{11}O_2NS + 2H_2O$ . Blättchen (aus Wasser + Alkohol) (G., SCH.). —  $Ba(C_8H_{11}O_2NS)_2$ . Krystalline Masse. In Wasser leicht löslich (G., SCH.).

3-Diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N,N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben der N,N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 699) beim Erhitzen von Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) mit rauchender Schwefelsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 44792; *Frdl.* 2, 11; BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, B. 7, 1243; MICHAELIS, GODCHAUX, B. 23, 557). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätznatron 3-Diäthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) (G. f. ch. I.).

2',4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(3)  
 $C_{12}H_9O_7N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anilin-sulfonsäure-(3) und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (DAHL & Co., D. R. P. 101862; C. 1899 I, 1172). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Baumwollfarbstoff (D. & Co., D. R. P. 101862). Liefert beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure eine Polynitrodiphenylaminsulfonsäure, aus der man mit Schwefel und Schwefelalkalien bei 150–180° einen schwarzen Baumwollfarbstoff erhält (D. & Co., D. R. P. 106039; C. 1900 I, 701).

3-Methylbensylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-benzyl-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_{14}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erwärmen von N-Methyl-

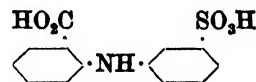
anilin-sulfonsäure-(3) mit Benzylchlorid in Gegenwart heißer Natronlauge (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 418). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O. 100 Tle. Wasser lösen bei 98,5° 32,55 Tle. — NaC<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O. Blättchen oder Nadeln (aus Wasser). — Ba(C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Schuppen (aus Wasser).

**3-Äthylbenzylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-N-benzyl-anilin-sulfonsäure-(3)** C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CH<sub>2</sub>·N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Analog derjenigen der N-Methyl-N-benzyl-anilin-sulfonsäure-(3) (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 421). — Ölige Masse. Das Natriumsalz geht beim Erhitzen mit Kali auf 240—260° in 3-Äthylbenzylamino-phenol (Bd. XIII, S. 413) über (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 59996; *Frödl.* 3, 168; G., SCH.). — NaC<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS. Krystalle (aus Alkohol). In Wasser und Alkohol löslich (G., SCH.). — Ba(C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. Prismen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 98,5° lösen 0,285 Tle. (G., SCH.).

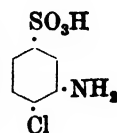
**3-β-Naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-β-Naphthyl-anilin-sulfonsäure-(3)** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS = C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Beim Erwärmen von Anilin-sulfonsäure-(3) und 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333) in alkal. Lösung mit Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, SWYDE, *J. pr.* [2] 75, 282). — Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol. Gibt mit Kupferacetat ein in Wasser schwer lösliches Kupfersalz. — NaC<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Säulenförmige Nadelchen (aus Wasser + Alkohol).

**3 - Acetamino - benzol - sulfonsäure - (1), N - Acetyl - anilin - sulfonsäure - (3)** C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS = CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf Salze der Anilin-sulfonsäure-(3) in der Hitze (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 17, 707, 708; EGER, *B.* 21, 2579, 2580; GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 407) oder in Gegenwart von Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* 1902 I, 686). — NaC<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O. Nadeln (aus Wasser). *F.*: 184—185°; sehr leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in kaltem Wasser; schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther (G., SCH.). — Ba(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> (bei 190°). Nadeln (E.). — Ba(C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 300°; in heißem Wasser sehr leicht löslich (G., SCH.).

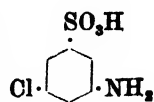
**Diphenylamin - carbonsäure - (2) - sulfonsäure - (3')** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS, s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen molekularer Mengen der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure und Anilin-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung auf 120° in Gegenwart geringer Mengen Kupferpulver (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; *C.* 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. Leicht löslich. — Bariumsalz. Enthält Krystallwasser; schwer löslich.



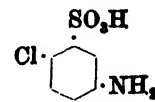
**4 - Chlor - 3 - amino - benzol - sulfonsäure - (1), 6 - Chlor - anilin - sulfonsäure - (3)** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCIS, s. nebenstehende Formel. *B.* Man versetzt eine Lösung des Bariumsalzes der 4-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit berechneten Mengen von Eisenvitriol und darauf von Ätzbaryt (P. FISCHER, *B.* 24, 3193). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). — KC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCIS. Nadeln oder Blättchen. — Ba(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCIS)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Nadeln.



**5 - Chlor - 3 - amino - benzol - sulfonsäure - (1), 5 - Chlor - anilin - sulfonsäure - (3)** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCIS, s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) mit Ferrohydroxyd (POST, CHR. MEYER, *B.* 14, 1607; CLAUS, BOFF, *A.* 265, 97). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (POST, CHR. M.).



**6 - Chlor - 3 - amino - benzol - sulfonsäure - (1), 4 - Chlor - anilin - sulfonsäure - (3)** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>NCIS, s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) durch Reduktion mit Zinn und verd. Salzsäure (CLAUS, MANN, *A.* 265, 92) oder mit Eisenvitriol und Ätzbaryt (P. FISCHER, *B.* 24, 3196). Beim Erwärmen von 4-Chlor-anilin (Bd. XII, S. 607) mit rauchender Schwefelsäure (mit 30—40% SO<sub>3</sub>) (PAAL, *B.* 34, 2755; vgl. CLAUS, MANN, *A.* 265, 93; ARMSTRONG, BRIGGS, *Chem. N.* 65, 138). Wurde einmal in geringer Menge bei längerem Erhitzen von 4-Chlor-anilin mit Sulfamidsäure auf 250° erhalten, neben 4-Chlor-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 683) als Hauptprodukt (PA., *B.* 34, 2755). — Spieße (aus Wasser). Kann in 3 verschiedenen Krystallformen erhalten werden (AR., BR.; vgl. PA.). Zersetzt sich gegen 280° unter Schwärzung (PA.). Löslich in heißem Wasser, unlöslich in absol. Alkohol und Eisessig (P. F.). — Liefert beim Erhitzen mit Ammoniak in Gegenwart von Kupfersalzen unter

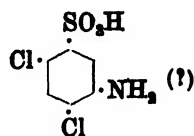


Druck Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) (Akt.-Ges. f. Anilin- u. Soda-f., D. R. P. 204972; C. 1909 I, 475). Verwendung zur Darstellung eines Azofarbstoffes: Bad. Anilin- u. Soda-f., D. R. P. 135842; C. 1902 II, 1231. —  $AgC_6H_4O_2NClS$ . Nadeln (aus heißem Wasser) (P.A.). —  $Ba(C_6H_4O_2NClS)_2 + 4H_2O$ . Nadelchen (P. F.). —  $Ba(C_6H_4O_2NClS)_2 + 5H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (P.A.). —  $Ba(C_6H_4O_2NClS)_2 + 6H_2O$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser, kaum löslich in Alkohol (CL., M.).

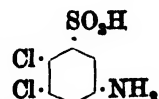
4.6(P)-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6(P)-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_6H_3Cl_2O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel.

a) Präparat von Beckurts. B. Beim Einleiten von 2 Mol.-Gew. Chlor in eine Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) (BECKURTS, A. 181, 212). — Nadeln mit  $2H_2O$  (B.). In Wasser leicht löslich (B.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,6 \times 10^{-8}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 612).

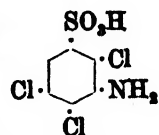
b) Präparat von Zincke, Kuchenbecker. B. Aus 4.6.4'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) und konz. Salzsäure (D: 1,19) bei  $180^\circ$  (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 330, 55). — Krystalle. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser.



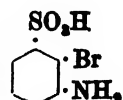
5.6-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_6H_3Cl_2O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3.4-Dichlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 246) durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure und darauffolgende Reduktion der entstandenen (nicht näher beschriebenen) 5.6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bad. Anilin- u. Soda-f., D. R. P. 162635; C. 1905 II, 1142). — Blättrige Krystalle (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser.



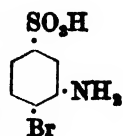
2.4.5-Trichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5.6-Trichlor-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_6H_2Cl_3O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man nitriert 2.4.5-Trichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 56) und reduziert die entstehende Nitroverbindung mit Eisen und verd. Essigsäure (Bad. Anilin- u. Soda-f., D. R. P. 139327; C. 1903 I, 747; NOELTING, BATTEGAY, B. 39, 80). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, reichlich beim Erwärmen (N., B.). — Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure 2.4.5-Trichlor-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1)  $C_6H_2Cl_3O_2N_2S$  (Syst. No. 2202), mit Natriumnitrit und Essigsäure 3.6-Dichlor-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4)  $C_6H_2Cl_2O_4N_2S$  (B. A. S. F.; vgl. N., B.). —  $NaC_6H_2Cl_2O_2NClS + H_2O$ . In siedendem Wasser sehr leicht löslich (N., B.). —  $Ba(C_6H_2Cl_2O_2NClS)_2$ . Krystalle (aus viel Wasser) (N., B.).



2-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Brom-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_6H_4BrO_2NBrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) mit Zinn und Salzsäure (BAHLMANN, A. 186, 323). — Säulen. Verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei  $8^\circ$  0,737 g Säure. —  $Ba(C_6H_3BrO_2NBrS)_2 + xH_2O$ . Warzen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.

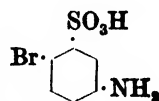


4-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3)  $C_6H_3BrO_2NBrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) durch Reduktion mit Schwefelammonium (GOSLICH, A. 180, 100), mit Eisenvitriol und Ätzbaryt (ANDREWS, B. 13, 2126), mit Zinn und Salzsäure (G.; AUGUSTIN, Post, B. 8, 1560) oder am zweckmäßigsten mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, A. 197, 260). Aus 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) bei 4-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $250^\circ$  (LIMPRIORT, B. 10, 1542) oder bei 6—7-stdg. Erhitzen mit rauchender Salzsäure und amorphem Phosphor im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  (LANGFURTH, A. 191, 177). Durch Erhitzen von 2-Brom-anilin (Bd. XII, S. 631) mit rauchender Schwefelsäure (AUGUSTIN, Post, B. 8, 1561). Neben 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) beim Versetzen der sehr verdünnten wäbrigen Lösung der Anilin-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol.-Gew. Brom in der Kälte (LANGF., A. 191, 176). — Säulen oder Tafeln (aus Wasser) mit  $1H_2O$  (LELLMANN, LANGF., B. 20, 3086). Krystallisiert aus heißer konzentrierter Lösung wasserfrei in Nadeln oder aus verdünnten Lösungen in kurzen vierseitigen Säulen, die  $1H_2O$  enthalten und verwitern; läßt man die wasserfreien Nadeln längere Zeit mit der Mutterlauge stehen, so verwandeln sie sich in die wasserhaltigen Krystalle (LANGF.). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser, noch schwerer in Alkohol (Sr.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei  $4^\circ$  1,277 g (LANGF.), bei  $11^\circ$  1,468 g (Sr.), bei  $17^\circ$  2,61 g, bei  $22^\circ$  2,54 g (AND.) wasserfreie Säure. — Liefert mit viel Kaliumpermanganat 6.6'-Dibrom-



azobenzol-disulfonsäure-(3,3') (Syst. No. 2152) neben anderen Produkten (LIMPRICHT, B. 18, 1422; vgl. ANGELI, VALORI, R. A. L. [5] 22 I [1913], 137). —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS} + \text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Tafeln (AUG., P.; AND.). Sehr leicht löslich in Wasser (Sp.). Verliert über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Wasser (AUG., P.). —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krystallblätter; sehr leicht löslich in Wasser (LANGF.). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Säulen (Sp.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Quadratische Tafeln; leicht löslich in Wasser (Sp.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Zu Warzen vereinigte Schuppen (LANGF.). Leicht löslich in Wasser und verd. Alkohol (Sp.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Zu Warzen vereinigte Schuppen (LANGF.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei  $17^\circ$  5,86 Tle. wasserfreies Salz (AND.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2$ . Säulen (Sp.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (?). Zu Warzen vereinigte leicht lösliche Nadeln (LANGF.).

**6-Brom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Brom-anilin-sulfonsäure-(3)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 6-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 75) mit Zinn und Salzsäure (BAHLMANN, A. 186, 318). Man trägt 30 g 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) in 200 g rauchende Schwefelsäure (15%  $\text{SO}_3$ -Gehalt) ein und erhitzt 15 Minuten auf  $140\text{--}150^\circ$ ; nach dieser Zeit kühlt man sofort ab und gießt auf Eis (KREIS, A. 286, 378). — Krystallisiert nach BAHLMANN aus konzentrierten Lösungen wasserfrei in Nadeln, aus verdünnten Lösungen mit  $2\text{H}_2\text{O}$  in rhomboederähnlichen Krystallen, die leicht verwitern und durch Umkrystallisieren in die wasserfreien Nadeln übergeführt werden. Wird nach KREIS aus konz. Lösungen in Nadeln erhalten, die Krystallwasser enthalten und an der Luft verwitern, aus verd. Lösungen dagegen in wasserfreien Prismen. Krystallisiert nach ARMSTRONG, BRIGGS (Chem. N. 65, 139) in drei verschiedenen Formen (vgl. hierzu PHILIP, COLBORNE, Soc. 125 [1924], 492, 496). 100 ccm der wäßr. Lösung enthalten bei  $13^\circ$  0,9758 g wasserfreie Säure (K.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei  $18^\circ$  1,131 g, bei  $25^\circ$  1,338 g wasserfreie Säure (BA.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $7,2 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 409). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS}$ . Aus Nadeln bestehende Warzen (BA.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NBrS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krystallinische Masse. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (BA.).

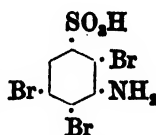


**4,6-Dibrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3)**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Eintragen von 2 Mol.-Gew. Brom in eine heiße wäßrige Lösung von Anilinsulfonsäure-(3) (BERNSEN, A. 177, 84; BECKURTS, A. 181, 213). Beim Bromieren von 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 692) (SPIEGELBERG, A. 197, 266). Bei der Reduktion von 4,6-Dibrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) mit Zinnchlorürlösung (BÄSSMANN, A. 191, 238). Bei der Reduktion von 2,4,6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) mit Zinn und Salzsäure in der Wärme (REINKE, A. 189, 286; KNUTH, A. 186, 301; vgl. BÄ., A. 191, 220). Beim Erhitzen von 2,4,6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3) mit Wasser im Druckrohr auf  $145^\circ$  (BÄ., A. 191, 220, 227). Aus 4,6,4',6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3,3') (Syst. No. 2152) und Bromwasserstoffsäure (45%ig) im Druckrohr bei  $180^\circ$  (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 330, 57). — Nadeln (aus heißem Wasser). Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (BER.). Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (BER.). 100 g wäßr. Lösung enthalten bei  $4^\circ$  0,192 g, bei  $7^\circ$  0,248 g (LANGFURTH, A. 191, 181), bei  $11^\circ$  0,255 g (BECK.), bei  $21^\circ$  0,264 g (REINKE), bei  $22^\circ$  0,287 g (KNUTH), bei  $22^\circ$  0,3039 g (Sp.). — Liefert mit viel Kaliumpermanganat 4,6,4',6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3,3') (Syst. No. 2152), neben anderen Produkten (RODATZ, A. 215, 218; LIMPRICHT, B. 18, 1423; vgl. ANGELI, VALORI, R. A. L. [5] 22 I [1913], 137). Verwendet man an Stelle von Kaliumpermanganat Chlorkalk, so erhält man gleichfalls, und zwar in höherer Ausbeute 4,6,4',6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(3,3') (Z., Kv., A. 330, 25). 4,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) liefert beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf  $150^\circ$  6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) und Anilin-sulfonsäure-(3) (LA.). Beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  entsteht Anilin-sulfonsäure-(3) (KNUTH). Erwärmt man 4,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) mit Kaliumnitrit und verd. Alkohol, so entsteht ein Diazoderivat, das beim Erhitzen mit Alkohol, Kaliumnitrit und verd. Schwefelsäure unter Druck 2,4-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 59) liefert (LA.; BÄ.). 4,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) 4,6-Dibrom-5-nitro-3-diazo-benzol-sulfonsäure-(1)  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3\text{Br}_2\text{S}$  (Syst. No. 2202) (Z., Kv., A. 330, 232). Geht beim Erhitzen mit Wasser auf  $250^\circ$  zunächst in 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) und dann in Anilin-sulfonsäure-(3) über (Sp.). —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S}$ . Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (REINKE). —  $\text{KC}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen oder Tafeln. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei  $10^\circ$  3,9 g wasserfreies Salz (BECK.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. In Wasser sehr leicht löslich (KNUTH). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{NBr}_2\text{S})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. In Wasser

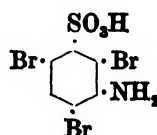


sehr leicht löslich (REINKE). —  $Ba(C_6H_4O_2NBr_2S)_2 + 6 H_2O$ . Prismen oder Nadeln. Verwittert an der Luft (BER.; SP.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 4° 2,709 g (LA.), bei 6° 2,885 g (BÄ.), bei 10° 3,10 g (BECK.), bei 23° 3,5874 g (BÄ.) wasserfreies Salz. —  $Pb(C_6H_4O_2NBr_2S)_2$ . Krystalle. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 22,5° 2,83 g Salz (REINKE).

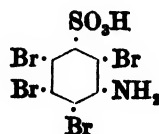
**2.4.5-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.5.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_3O_2NBr_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 2.4.5-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (SPIEGELBERG, A. 197, 288). — Krystallisiert in Prismen mit  $1\frac{1}{2} H_2O$ ; bei längerem Stehen der konz. Lösung über Schwefelsäure bilden sich Nadeln mit 1  $H_2O$  (SP.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (SP.). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 410. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther (SP.). —  $NH_4C_6H_3O_2NBr_3S$ . Prismen. In Wasser leicht löslich (SP.). —  $KC_6H_3O_2NBr_3S + H_2O$ . Säulen. 100 g wäbr. Lösung von 1° enthalten 2,0481 g wasserfreies Salz (SP.). —  $AgC_6H_3O_2NBr_3S + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. 100 g wäbr. Lösung von 10° enthalten 0,4587 g wasserfreies Salz (SP.). —  $Ca(C_6H_3O_2NBr_3S)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Prismen oder Blättchen. Leicht löslich in Wasser (SP.). —  $Ba(C_6H_3O_2NBr_3S)_2$ . Blätter. 100 g wäbr. Lösung von 1° enthalten 0,0963 g Salz (SP.). —  $Pb(C_6H_3O_2NBr_3S)_2 + 2 H_2O$ . Nadeln. 100 g wäbr. Lösung von 3,5° enthalten 0,3963 g wasserfreies Salz (SP.).



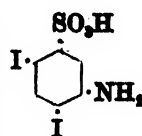
**2.4.6-Tribrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.6-Tribrom-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_3O_2NBr_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Anilin-sulfonsäure-(3) und 3 Mol.-Gew. oder soviel Brom, bis die Färbung nicht mehr verschwindet (BERNDSEN, A. 177, 87; vgl. BECKURTS, A. 181, 214; NOELTING, BATTEGAY, B. 39, 83). Beim Bromieren von 6-Brom-anilin-sulfonsäure-(3) (SPIEGELBERG, A. 197, 275). Aus 2.4.6-Tribrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 77) bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure in der Kälte (REINKE, A. 186, 281; KNUTH, A. 186, 298; LANGFURTH, A. 191, 198; BÄSSMANN, A. 191, 220). — Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus Wasser) (BER.). Zersetzt sich erst bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (BER.). Leicht löslich in heißem Wasser und heißem Alkohol (BER.). Über die Löslichkeit in Wasser finden sich die Angaben: 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 9° 14,17 g (BÄ.), 2,39 g (BECK.), bei 13° 11,48 g (SP.), bei 15° 10,86 g (L.), bei 22,5° 3,05 g (R.) wasserfreie Säure; 100 ccm wäbr. Lösung enthalten bei 22° 13,3 g wasserfreie Säure (BER.). Elektrisches Leitvermögen: OSTWALD, Ph. Ch. 3, 410. — Geht beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol zum Teil in 4.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(3) über; vollständig erfolgt diese Umwandlung beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 145° (BÄ.). Auf Zusatz von Brom zur siedenden Lösung scheidet sich Bromanil ab (BECK.). —  $NH_4C_6H_3O_2NBr_3S + H_2O$ . 100 g wäbr. Lösung von 14° enthalten 6,01 g wasserfreies Salz (SP.). —  $KC_6H_3O_2NBr_3S + H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser (BECK.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 12° 1,91 g (BECK.), bei 8° 0,845 g (BÄ.), bei 14° 0,8825 g (SP.) wasserfreies Salz. —  $Ba(C_6H_3O_2NBr_3S)_2 + 9 H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in heißem Wasser (BER.; BECK.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 3° 0,331 g (BÄ.), bei 7° 0,387 g (L.), bei 12° 0,480 g (BECK.), bei 24° 0,7242 g (SP.) wasserfreies Salz. —  $Pb(C_6H_3O_2NBr_3S)_2 + 9 H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser (BER.; BÄ.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 14° 0,7283 g wasserfreies Salz (SP.).



**2.4.5.6-Tetrabrom-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.5.6-Tetrabrom-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_2O_2NBr_4S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2.4.5.6-Tetrabrom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) durch Erwärmen (nicht Kochen) mit Zinn und Salzsäure (BECKURTS, A. 181, 223; LANGFURTH, A. 191, 204). — Nadeln mit 2 Mol. Wasser (B.; L.). Leicht löslich in Alkohol (B.; L.). 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 11° 2,17 g wasserfreie Säure (B.). —  $KC_6H_2O_2NBr_4S + 1\frac{1}{2} H_2O$ . 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 15° 1,69 g wasserfreies Salz (B.). —  $Ca(C_6H_2O_2NBr_4S)_2 + 7 H_2O$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser (B.; L.). —  $Ba(C_6H_2O_2NBr_4S)_2 + H_2O$ . Blätter. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 10° 0,400 g wasserfreies Salz (B.).

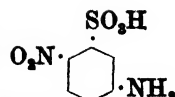


**4.6-Dijod-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_3O_2NI_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Chlorjod in die verdünnte salzsaurer Lösung von Anilin-sulfonsäure-(3) (KALLÉ & Co., D.R.P. 129808; C. 1902 I, 899). — Blättchen. — Läßt sich durch Diazotierung und Zersetzung der Diazoverbindung mit Kaliumjodid in 2.4.5-Tri-jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 67) überführen (BOYLE, Soc. 95, 1716).



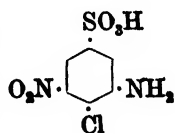


**6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_4O_6N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man übergießt 1 Tl. des Bariumsalzes der N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure, versetzt mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,385), gelöst in der vierfachen Menge konz. Schwefelsäure, und gießt in Eiswasser (EGER, B. 21, 2581). Entsteht in kleiner Menge beim Erhitzen von 5-Brom-2-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) mit alkoh. Ammoniak auf 160° (THOMAS, A. 186, 132). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Mäßig löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, fast unlöslich in Äther (E.). Beim Erhitzen mit wäbr. Ammoniak unter Druck auf 170—180° entsteht 4-Nitro-phenylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 57) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D.R.P. 130438; C. 1902 I, 1083). —  $KC_6H_4O_6N_2S$ . Hellgelbe Blättchen (E.). —  $Ba(C_6H_4O_6N_2S)_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Rote Nadeln oder Blättchen. 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 15° 0,1498 g wasserfreies Salz (TH.).



**6-Nitro-3-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_8H_8O_6N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Aus dem Natriumsalz der N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(3) mit Salpeterschwefelsäure (KALLE & Co., D.R.P. 150982; C. 1904 I, 1235). — Schwere sandige Krystalle. — Erhitzt man N-Acetyl-4-nitro-anilin-sulfonsäure-(3) mit verd. Alkalien am Rückflußkühler bis zum Auftreten von Alkalisulfiten in der Reaktionslauge, so erhält man fast ausschließlich 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 240) (KALLE & Co., D.R.P. 153123; C. 1904 II, 574); erhitzt man mit wäbr. Alkalien oder Alkalicarbonaten im geschlossenen Gefäß auf 100° übersteigende Temperaturen, so werden 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) und 4-Nitro-resorcin (Bd. VI, S. 823) erhalten (KALLE & Co., D.R.P. 150982); erhitzt man mit Ätzalkalien einige Zeit im geschlossenen Gefäß auf ca. 130°, so erhält man fast ausschließlich 4-Nitro-resorcin (KALLE & Co., D.R.P. 127283; C. 1902 I, 151).

**4-Chlor-5-nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Chlor-5-nitro-anilin-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_4O_6N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Kaliumsalz der 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Reduktion mit Eisenvitriol und Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 141538, 141750; C. 1903 I, 1324, 1381). — Läßt sich durch Diazotieren und Behandeln der Diazoverbindung mit Soda oder Natriumacetat in 6-Nitro-2-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) überführen (B. A. S. F., D. R. P. 141750). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 141538. — Kaliumsalz. Gelbliche Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol; verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech unter Feuererscheinung (B. A. S. F., D. R. P. 141750).



**3-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1), Anilin-thiosulfonsäure-(3)**  $C_6H_4O_2NS_2 = H_2N \cdot C_6H_3 \cdot SO_2 \cdot SH$ . B. Beim Eintragen von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 69) in konz. Ammoniumhydrosulfidlösung (LIMPRICHT, A. 278, 249). Aus Anilinsulfinsäure-(3) (S. 678) durch gelbes Schwefelammonium (L., A. 278, 253). — Prismen (aus Wasser). F: 167°. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich oder kaum löslich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Benzol. — Beim Erwärmen mit Säuren scheidet sich Schwefel ab. Bei Behandlung mit Natriumamalgame entsteht Anilin-sulfinsäure-(3). —  $Ba(C_6H_4O_2NS_2)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Pb(C_6H_4O_2NS_2)_2$ . Nadeln.

#### 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

**4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1), Anilin-sulfonsäure-(4), Sulfanilsäure**  $C_6H_4O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Anilin (Bd. XII, S. 59) in der Wärme (SCHMITT, A. 120, 132). Über den Mechanismus dieser Reaktion vgl. BAMBERGER, KUNZ, B. 30, 2275; 34, 249 Anm. 1; ARMSTRONG, Report of the Brit. Assoc. for the advancement of science 1899, 684. Beim Erhitzen von Anilindisulfat (Bd. XII, S. 117) (NEVILLE, WINTHER, B. 18, 1941; vgl. GERHARDT, A. 60, 312), zweckmäßig unter Durchleiten eines Gas- oder Luftstromes (JUNGHAHN, Ch. I. 26, 58). Beim Erhitzen von Anilin mit Kaliumdisulfat  $KHSO_4$  auf 200—240° (BISCHOFF, B. 23, 1912). Beim Erhitzen von Anilin mit Natriumpolysulfat  $NaHS_2(SO_3)_2$  (dargestellt durch Erhitzen molekularer Mengen sauren schwefelsauren Natriums und verd. Schwefelsäure) auf 200° (LAMBERTS, D. R. P. 113784; C. 1900 II, 883). Beim Erhitzen von Anilin mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 163). Durch Erhitzen von äthylschwefelsaurem Anilin (erhalten aus oxalsaurem Anilin und äthylschwefelsaurem Calcium in Wasser) im Ölbad auf 200° (LIMPRICHT, B. 7, 1349; A. 177, 80). Bei der Einw. von Äthylschwefelsäurechlorid (Bd. I, S. 327) auf Anilin (WENGHÖFFER, J. pr. [2] 16, 454; vgl. WILCOX, Am. 32, 468). Das Natriumsalz entsteht bei 3-stdg. Erhitzen von phenylsulfamidsaurem Natrium (Bd. XII, S. 579) auf 170—180°



(SEYEWETZ, BLOCH, *Bl.* [4] 1, 326). Das Bariumsalz entsteht bei  $4\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von phenylsulfamidsaurem Barium auf  $180^\circ$  (BAMBERGER, HINDERMANN, *B.* 30, 655). Beim 7-stdg. Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681) mit konz. Schwefelsäure auf  $180-190^\circ$  (BA., KUNZ, *B.* 30, 2277). Beim Erhitzen von Formanilid (Bd. XII, S. 230) oder Oxanilid (Bd. XII, S. 284) mit konz. Schwefelsäure (GERHARDT, *A.* 60, 310). Bei mehrtägigem Stehen von Benzolsulfanilid (Bd. XII, S. 565) in konz. Schwefelsäure (SCHROETER, EISLER, *A.* 367, 158). Neben Phenol beim Erhitzen des Anilinsalzes der Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XII, S. 124) (KOPP, *B.* 4, 978; vgl. PRATESI, *B.* 4, 970). Bei 12-stdg. Erwärmen von 4-Chlorbenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 54) mit wäbr. Ammoniak und Kupferchlorid unter Druck auf etwa  $170^\circ$  (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 205150; *C.* 1909 I, 477). Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 71) mit Schwefelammonium (Li., *A.* 177, 75, 79) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (GOLDSCHMIDT, SUNDE, *Ph. Ch.* 56, 1, 5, 6, 11, 40). Mechanische Trennung der drei aus Benzolsulfonsäure durch Nitrieren und Reduzieren erhaltenen Anilinmonosulfonsäuren s. bei Anilin-sulfonsäure-(2), S. 681. Sulfanilsäure entsteht auch beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure (S. 383) mit konz. Schwefelsäure (CHANDEL, *C. r.* 28, 423; *J.* 1849, 360). Durch Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2152) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LAAR, *B.* 14, 1930). Beim Erhitzen von Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') mit Salzsäure im Einschmelzrohr auf  $150^\circ$  (Li., *B.* 15, 1155; RODATZ, *A.* 215, 214). — *Darst.* Man versetzt 100 g reine konz. Schwefelsäure unter Umschütteln allmählich mit 31 g ( $\frac{1}{3}$  Mol.-Gew.) frisch destilliertem Anilin und erhitzt die Mischung in einem Ölbad so lange auf  $180-190^\circ$ , bis eine mit Wasser verdünnte Probe auf Zusatz von Natronlauge kein Anilin mehr abscheidet (4–5 Stunden); das etwas erkaltete Reaktionsgemisch gießt man dann unter Umrühren in kaltes Wasser, wobei die Sulfanilsäure auskristallisiert; man filtriert sie ab, wäscht mit Wasser und kristallisiert aus Wasser, evtl. unter Zusatz von Tierkohle, um (GATTERMANN, *Die Praxis des organischen Chemikers*, 20. Aufl. [Leipzig 1927], S. 173).

Sulfanilsäure kristallisiert aus sehr verdünnter, etwa 1%iger wäbr. Lösung mit 2 Mol.  $H_2O$  (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 246). Die Krystalle verwittern leicht und werden bei  $100^\circ$  wasserfrei (LAAR); sie verlieren das Krystallwasser im direkten Sonnenlicht schneller als im Dunklen (MC KE, BERKEHISER, *Am.* 40, 304). Kristallisiert aus Wasser mit 1 Mol.  $H_2O$  in Tafeln, die das Krystallwasser teilweise an der Luft, vollständig bei  $110^\circ$  verlieren (SCHMITT, *A.* 120, 134). Kristallisiert wasserfrei aus Wasser oberhalb  $80^\circ$  (MC K., BE.) oder aus rauchender Salzsäure (LAAR, *B.* 14, 1934). Die wasserfreie Verbindung verkohlt allmählich bei  $280-300^\circ$  (LAAR, *B.* 14, 1934). Sulfanilsäure ist triboluminescent (TRAUTZ, *Ph. Ch.* 53, 55). 1 Teil Sulfanilsäure löst sich bei  $0^\circ$  in 156,2 Tln., bei  $10^\circ$  in 120,4 Tln., bei  $20^\circ$  in 92,5 Tln., bei  $50^\circ$  in 40,9 Tln., bei  $100^\circ$  in 14,9 Tln. Wasser (DOLINSKI, *C.* 1905 I, 1233; *B.* 38, 1835; vgl. MC K., BE.). Wärmetönung beim Lösen wasserfreier Sulfanilsäure in Wasser: MASSOL, *C. r.* 132, 1572. Unlöslich in Alkohol und Äther (SOHM.). Adsorption aus Lösungen durch Kohle: FREUNDLICH, *Ph. Ch.* 57, 433. Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $5,81 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 406),  $6,20 \times 10^{-4}$  (WINKELBLECH, *Ph. Ch.* 36, 568),  $6,27 \times 10^{-4}$  (WHITE, JONES, *Am.* 42, 536). Leitfähigkeit und Dissoziation bei verschiedenen Verdünnungen und Temperaturen: WH., *J.*, *Am.* 42, 534. Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: VELLEY, *Soc.* 91, 166. Verhält sich gegenüber Phenolphthalein, Lackmus, Orcin, Rosolsäure, Poirrierblau und Methylorange wie eine einbasische Säure (ASTRUC, *C. r.* 130, 1563). Wärmetönung bei der Neutralisation von Sulfanilsäure durch Natronlauge: MASSOL, *C. r.* 132, 1572. Verbindungen der Sulfanilsäure mit Säuren s. S. 698.

Sulfanilsäure zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von schwefliger Säure, Anilinsulfat, Anilinsulfid und viel Kohle (MÜLLER, *B.* 4, 978). Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehen Azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2152), Oxalsäure, Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 264; vgl. LIMPRIOT, *B.* 18, 1419; ANGELI, VALORI, *R. A. L.* [5] 22 I [1913], 137). Bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure (V. MEYER, ADOR, *A.* 159, 7), mit Chromsäure (SCHRADER, *B.* 8, 759) oder mit Braunstein und Schwefelsäure (SOHM.) entsteht Chinon (Bd. VII, S. 609). Sulfanilsäure gibt mit 2 Mol.-Gew. Chlor in  $20^\circ$ iger Salzsäure 2.4.6-Trichlor-anilin (Bd. XII, S. 627) (REED, ORTON, *Soc.* 91, 1553). Bei Einw. von 2 Mol.-Gew. Brom auf eine heiße wäbrige Lösung von 1 Mol.-Gew. Sulfanilsäure entstehen 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 707) und 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) (SOMMER, *A.* 120, 137, 138; LENZ, *A.* 184, 24), mit überschüssigem Brom wird ausschließlich 2.4.6-Tribrom-anilin erhalten (SOHM., *A.* 120, 136). Die genannte Dibromanilinsulfonsäure entsteht allein, wenn man zu einer Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm Wasser und 21 g 35%iger Salzsäure eine auf  $150^\circ$  ccm verdünnte Lösung von 10 ccm Brom in einer 16 g NaOH enthaltenden Lauge tropft (HEINICHEN, *A.* 253 269). Bei der Einw. von Chlorjod auf die salzsäure Lösung von Sulfanilsäure entsteht je nach den Mengenverhältnissen 2-Jod- oder 2.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 708) (KALLÉ & Co., D. R. P. 129808; *C.* 1902 I, 899; BOYLE, *Soc.* 95, 1693, 1710). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit rauchender Schwefelsäure auf  $160^\circ$

bis 170° (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 164) oder auf 180° (ZANDER, A. 198, 1) entsteht Anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 778). Die Einw. von salpetriger Säure auf Sulfanilsäure führt je nach den Versuchsbedingungen zu p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) (SCHMITT, A. 120, 138, 144; E. FISCHER, A. 190, 76) oder zu Diazoaminobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, Bl. [3] 31, 642). Sulfanilsäure liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) bei gewöhnlicher Temperatur 2.4-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 747), beim Erwärmen entsteht p-Diazobenzolsulfonsäure (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 339, 226). Sulfanilsäure gibt mit Phosphor-pentachlorid unter trockenem Benzol [Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid (S. 707) (LAAR, J. pr. [2] 20, 250). Wird beim Kochen mit konz. Natronlauge oder Kalilauge nicht verändert (SCHMITT, A. 120, 135). Beim Erhitzen mit festen Ätzalkalien oder Erdalkalien entstehen Anilin und die entsprechenden schwefelsauren Salze (SCHMITT, A. 120, 135). Läßt man eine Lösung von Sulfanilsäure in konzentrierter wäßriger Kalilauge mit Methylalkohol und Methyljodid stehen und versetzt nach Abdampfen des Methylalkohols mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure, so scheidet sich das Perjodid des N.N-Dimethyl-sulfanilsäurehydroxymethylats (S. 699) ab (GRIESS, B. 12, 2116). Sulfanilsaures Natrium gibt beim Kochen der wäßr. Lösung mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Gegenwart von Natriumacetat 2.4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 700) (TURNER, D.R.P. 152406; C. 1904 II, 273). Kocht man sulfanilsaures Natrium mit Formaldehydnatriumdisulfidlösung, so entsteht die Verbindung  $\text{Na}_2\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS}_2$  (S. 701) (BUCHERER, SCHWALBE, B. 39, 2803). Sulfanilsaures Natrium liefert mit Formaldehyd und salzsaurem Anilin in wäßr. Lösung N-[4-Amino-benzyl]-sulfanilsäure (S. 705) (Höchster Farbwerke, D. R. P. 116959; C. 1901 I, 150). Bei der Einw. von Chloranil (Bd. VII, S. 636) auf Sulfanilsäure in siedender wäßriger Lösung in Gegenwart von Kalilauge entsteht das Dikaliumsalz der N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-di-sulfanilsäure (S. 706) (IMBERT, PAGÈS, Bl. [3] 19, 575). Sulfanilsäure wird von Essigsäureanhydrid auch bei anhaltendem Kochen nicht verändert (NIETZKI, BENCKISER, B. 17, 707). Dagegen liefert sulfanilsaures Natrium beim Kochen mit Eisessig (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 92796; Färl. 4, 1152) oder beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid (NIE., BE.; SCHROETER, B. 39, 1562) das Natriumsalz der N-Acetyl-sulfanilsäure (S. 702). Salze dieser Säure werden auch erhalten, wenn man auf die wäßr. Lösungen von sulfanilsauren Salzen bei gewöhnlicher Temperatur Essigsäureanhydrid einwirken läßt (Höchster Farb., D. R. P. 129000; C. 1903 I, 686). Beim Schütteln der wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit Benzoylchlorid und Natronlauge entsteht das Natriumsalz der N-Benzoyl-sulfanilsäure (SCHR., B. 39, 1565). Sulfanilsaures Natrium gibt beim Erhitzen mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in konzentrierter wäßriger Lösung in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115–120° das saure Natriumsalz der Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4') (S. 704) (Höchster Farb., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). Beim Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit Bernsteinsäure (Bd. II, S. 601) auf 170° entsteht das Natrium-

salz der Succinyl-sulfanilsäure  $\begin{matrix} \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Syst. No. 3201) (PELLIZZARI, MAT-

TEUCCI, A. 248, 155). Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen von trockenem sulfanilsaurem Natrium und von Phthalsäureanhydrid (Syst. No. 2479) auf 250° entsteht das Natriumsalz der Phthalyl-sulfanilsäure (Syst. No. 3217) (PELL., MA., A. 248, 153). Erwärmt man die wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) bis zur Auflösung des Esters und fügt dann 1 Mol.-Gew. Natronlauge hinzu, so erhält man das Natriumsalz der N-Carbomethoxy-sulfanilsäure (S. 703) (NOELTING, B. 21, 3155). Durch Kochen von Sulfanilsäure mit wäßr. Kaliumcyanatlösung und nachfolgendes Eindampfen der Lösung erhält man das Kaliumsalz der 4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (PELL., MA., A. 248, 156). Beim Schütteln einer wäßr. Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit Phenylcarbonimid (Bd. XII, S. 437) entsteht das Natriumsalz der 4-[o-Phenyl-ureido]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (PAAL, GANSKE, B. 28, 3232). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Harnstoff (Bd. III, S. 42) auf 115–120° entsteht das Ammoniumsalz der 4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1) (VILLE, Bl. [3] 6, 6). Beim Erwärmen von Sulfanilsäure in Wasser mit Cyanamid (Bd. III, S. 74) und etwas Ammoniak auf dem Wasserbade entsteht 4-Guanidino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (VILLE, C. r. 104, 128; Bl. [2] 49, 41). Beim Erhitzen von Sulfanilsäure mit Rhodankalium (Bd. III, S. 150) auf 140° entsteht das Kaliumsalz der 4-Thioureido-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 704) (PELL., MA., A. 248, 156). Sulfanilsaures Natrium gibt in wäßr. Lösung mit Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Natronlauge das Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure (S. 706) (SCHROETER, B. 39, 1566). Zur Einw. von Sulfanilsäure auf Tetramethyl-4.4'-diamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) vgl.: SUAIS, Bl. [3] 17, 517; GUYOT, GRANDERYE, C. r. 134, 550. Bei der Einw. der Tetrazoverbindung aus Benzidin auf Sulfanilsäure bildet sich keine Azoverbindung, sondern die Bis-diazoaminoverbindung  $[-\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}]_2$  (vgl. G. SCHULTZ, Chemie des Steinkohlenteers, 2. Aufl., Bd. II, S. 309). Beim Eintragen von 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin in die wäßrig-alkoholische Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium und 1 Mol.-Gew. Furfural (Syst. No. 2461), sowie beim Eintragen von Furfural in eine wäßr. Lösung

von sulfanilsaurem Anilin entsteht 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-phenylimino]-pentanon-(2) (S. 701) (SCHIFF, A. 239, 363; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3824). Sulfanilsaures Natrium gibt mit Pyridin und Bromcyan in Wasser das Mononatriumsalz des Glutacondialdehyd-bis-[4-sulfo-anils] (S. 701) (KÖNIG, J. pr. [2] 69, 131; vgl. ZINCKE, A. 330, 367; 333, 340; KÖNIG, J. pr. [2] 70, 20, 52).

Sulfanilsäure (in Form ihrer Diazoverbindung) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von verschiedenen Orange-Marken (Schultz, Tab. No. 138, 139, 144, 145), von Palatsinschwarz (Schultz, Tab. No. 220), Columbiagrün (Schultz, Tab. No. 478), Xylengelb (Schultz, Tab. No. 22). Über weitere Verwendung von diazotierter Sulfanilsäure zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. Schultz, Tab. No. 143, 146, 210, 211, 221, 259, 260, 261, 262, 476, 477, 485, 489. Verwendung des Natriumsalzes der Sulfanilsäure zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen: Etabliss. POULENC Frères, D. R. P. 206343; O. 1909 I, 963.

Farbreaktion mit Natriumhypobromit: DEHN, SCOTT, Am. Soc. 30, 1422. — Quantitative Bestimmung: Durch Zerlegen der Sulfanilsäure mit Bromwasser und Bestimmung der gebildeten Schwefelsäure (BRENNINGER, Fr. 35, 599).

$NH_2C_6H_4O_3NS + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Prismen (LAAR, J. pr. [2] 20, 248). —  $NaC_6H_4O_3NS + 2 H_2O$ . Platten oder Blätter (LA., J. pr. [2] 20, 247). Rhombisch bipyramidal (HENNIGES, Z. Kr. 7, 526; J. 1882, 367; DUFET, C. 1902 I, 1398; Z. Kr. 39, 308; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 335). Ist triboluminescent (GERNEZ, A. ch. [8] 15, 542). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther (GERHARDT, A. 60, 313). —  $KC_6H_4O_3NS + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Prismen (LAAR, J. pr. [2] 20, 248). Krystallisiert aus konzentrierter wäßriger Lösung in Nadeln, die beim Trocknen in die kompakten Krystalle der gewöhnlichen Art übergehen (LA., B. 14, 1934). Schwer löslich in siedendem Alkohol (LA., J. pr. [2] 20, 248). —  $Cu(C_6H_4O_3NS)_2 + 4 H_2O$ . Schwarzgrüne Prismen (LA., J. pr. [2] 20, 248; vgl. GERH.). Verliert das Krystallwasser bei  $100^\circ$  (LA.). —  $AgC_6H_4O_3NS$  (bei  $120^\circ$  getrocknet) (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 164). In Wasser schwer löslich (SCHMITT, A. 120, 135). —  $Ba(C_6H_4O_3NS)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle (LAAR, J. pr. [2] 20, 248). Rhombisch (HENNIGES, Z. Kr. 7, 527; J. 1882, 367). Verliert das Krystallwasser bei  $110^\circ$  (LA.). —  $Ce_2(C_6H_4O_3NS)_6 + 16 H_2O$ . Nadeln (MORGAN, CAHEN, Soc. 91, 477). — Anilinsalz.  $C_6H_5N + 2C_6H_4O_3NS$ . Nadeln. Verliert bei  $150^\circ$  das Anilin (LA., J. pr. [2] 20, 249).

$C_6H_4O_3NS + 2 HF$ . B. Durch Auflösen von Sulfanilsäure oder sulfanilsaurem Kalium in etwa 60%iger Fluorwasserstoffsäure unter Erwärmen (WEINLAND, KAPPELLER, A. 315, 376). An der Luft äußerst rasch verwitternde Krystalle. — Salzsäures Salz. B. Durch Übersättigen einer wäßrigen konzentrierten Lösung von sulfanilsaurem Natrium mit konz. Salzsäure (WITT, B. 21, 3473). Leicht löslich. —  $3C_6H_4O_3NS + H_3PO_4$ . Nadeln. Wird durch Wasser sofort zerlegt (RAIKOW, SCHTARBANOW, Ch. Z. 25, 262).

#### Funktionelle Derivate der 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) (Sulfanilsäure).

Amid  $C_6H_4O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Aus [N-Acetyl-sulfanilsäure]-amid (S. 702) mit siedender Salzsäure (D: 1,08) (GELMO, J. pr. [2] 77, 372). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F:  $163^\circ$ . Löslich in heißem Wasser, Alkohol, Aceton, Äther. — Hydrochlorid. In konz. Salzsäure ziemlich schwer löslich.

Anilid  $C_{12}H_{11}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus [N-Acetyl-sulfanilsäure]-anilid (S. 702) mit heißer Salzsäure (D: 1,08) (G., J. pr. [2] 77, 374). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $200^\circ$ . Unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton.

o-Toluidid  $C_{13}H_{13}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $132^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther und Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform (G., J. pr. [2] 77, 375).

m-Toluidid  $C_{13}H_{13}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $135^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Toluol, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Aceton (G., J. pr. [2] 77, 377). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

p-Toluidid  $C_{13}H_{13}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . B. Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $109^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser und Äther, sehr leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Essigsäure (G., J. pr. [2] 77, 378).

$\alpha$ -Naphthylamid  $C_{16}H_{15}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $196^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton (G., J. pr. [2] 77, 380). — Hydrochlorid. Nadeln (aus verd. Salzsäure). Ziemlich schwer löslich.

$\beta$ -Naphthylamid  $C_{16}H_{15}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . B. Analog dem Anilid (s. o.). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $203^\circ$ . Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Äther, Benzol, Chloroform, leicht in Alkohol, Aceton (G., J. pr. [2] 77, 382). — Hydrochlorid. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser.

**4-Methylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Methyl-sulfanilsäure**  $C_7H_9O_2NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. RASSOW, DÖHLE, REIM, *J. pr.* [2] 93 [1916], 191; HALBERKANN, *B.* 54 [1921], 1836). — B. Beim Erhitzen von Methylanilin (Bd. XII, S. 135) mit rauchender Schwefelsäure, zweckmäßig auf Temperaturen oberhalb  $150^\circ$  (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 410). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $244^\circ$ ; 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  28,4 Tle; unlöslich in Alkohol (G., SCH.). —  $NaC_7H_8O_2NS + 3H_2O$ . Tafeln. In Wasser ziemlich löslich (G., SCH.). —  $Ba(C_7H_8O_2NS)_2 + H_2O$ . Krystalle. In Wasser nicht leicht löslich (G., SCH.).

**4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4), N.N-Dimethyl-sulfanilsäure**  $C_8H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben der N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) beim Erhitzen von Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) mit rauchender Schwefelsäure (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* 6, 344; 7, 1237; ARMSTRONG, *B.* 6, 663; LAAR, *J. pr.* [2] 20, 260; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 556). Aus 1 Mol.-Gew. Dimethylanilin und 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure bei 5-stdg. Erhitzen auf  $180^\circ$  (DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* 73, 54). Beim Erhitzen von schwefelsaurem Dimethylanilin unter Durchleiten eines Kohlendioxidstromes und gleichzeitigem Evakuieren (JUNGHANN, *Ch. J.* 26, 58). Neben N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(2) (S. 682) und anderen Produkten, beim Einleiten von Schwefeldioxyd in die wäßr. Lösung von Dimethylanilinoxyd (Bd. XII, S. 156) bei  $0^\circ$  (BAMBERGER, TSCHIRNER, *B.* 32, 1892). — Prismen oder Blättchen mit  $1H_2O$ ; wird bei  $135^\circ$  wasserfrei; F:  $270-271^\circ$  (BA., T.). Leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig, sehr wenig in Alkohol, Äther, ziemlich schwer in kaltem Wasser (BA., T.).

**4-Dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1)-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(4)-hydroxymethylat, N.N-Dimethyl-sulfanilsäure-hydroxymethylat**  $C_8H_{15}O_4NS = (CH_3)_2N(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Perjodid wird erhalten, wenn man Sulfanilsäure in konzentrierter wäßriger Kalilauge löst, mit Methylalkohol und überschüssigem Methyljodid stehen läßt und schließlich nach Abdestillieren des Methylalkohols mit einer Lösung von Jod in Jodwasserstoffsäure versetzt; behandelt man das Perjodid in alkoh. Lösung mit Schwefelwasserstoff, neutralisiert die filtrierte Lösung mit Ammoniak und dampft bis zur Krystallbildung ein, so erhält man das Anhydrid  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O$  (s. u.) (GRIESS, *B.* 12, 2116). — Perjodid. Goldgrüne Blättchen. — Chloroplatinat  $2C_8H_{14}O_3NS \cdot Cl + PtCl_4 + 8H_2O$ . Gelbrote Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser.

**Anhydrid**  $C_8H_{13}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot O$ . B. s. im vorangehenden Artikel. — Vierseitige Blättchen; verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem, fast unlöslich in Alkohol, völlig unlöslich in Äther (G., B. 12, 2116).

**4-Äthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-sulfanilsäure**  $C_8H_{11}O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Äthylanilin (Bd. XII, S. 159) mit rauchender Schwefelsäure zweckmäßig auf Temperaturen oberhalb  $150^\circ$  (GNEHM, SCHEUTZ, *J. pr.* [2] 63, 416; vgl. SMYTH, *B.* 7, 1241). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $258^\circ$  (G., SCH.). 100 Tle. Wasser lösen bei  $13^\circ$  10,4 Tle. Säure; elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$ :  $1,26 \times 10^{-4}$  (G., SCH.). —  $NaC_8H_{10}O_2NS + 3H_2O$ . Tafeln oder Prismen (aus Wasser). In Wasser leicht löslich (G., SCH.). —  $AgC_8H_{10}O_2NS + H_2O$ . Tafeln. In Wasser leicht löslich (G., SCH.). —  $Ba(C_8H_{10}O_2NS)_2 + 2H_2O$ . Tafeln (G., SCH.).

**4(P)-Methyläthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-äthyl-anilin-sulfonsäure-(4P), N-Methyl-N-äthyl-sulfanilsäure(P)**  $C_9H_{13}O_2NS = (CH_3)(C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von Methyläthylanilin (Bd. XII, S. 162) mit Schwefelsäure auf  $180^\circ$  bis  $190^\circ$  oder mit Chlorsulfonsäure (JONES, MILLINGTON, *C.* 1904 II, 952; vgl. DE BRERETON EVANS, *Chem. N.* 73, 54). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $249-250^\circ$ . Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $Ba(C_9H_{13}O_2NS)_2 + 2H_2O$ .

**4-Diäthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N.N-Diäthyl-sulfanilsäure**  $C_{10}H_{15}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben der N.N-Diäthyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) beim Erhitzen von Diäthylanilin (Bd. XII, S. 164) mit rauchender Schwefelsäure (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. SMYTH, *B.* 7, 1243; MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 557).

**4(P)-Anilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-sulfanilsäure(P), Diphenylamin-sulfonsäure-(4P)**  $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben Diphenylamin-disulfonsäure-(4.4') (?) (S. 704) beim Erhitzen von Diphenylamin (Bd. XII, S. 174) mit konz. Schwefelsäure auf  $150-170^\circ$  (MERZ, WEITH, *B.* 6, 1512; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Darst. 200 g rauchende (20%  $SO_3$  enthaltende) Schwefelsäure werden auf  $5^\circ$  abgekühlt, mit 100 g trockenem Acetyldiphenylamin (Bd. XII, S. 247) versetzt und 2 Stdn. auf  $45^\circ$  erwärmt; sodann trägt man in 250 ccm Wasser ein und kocht 3 Stdn. (GNEHM,

WERDENBERG, *Z. Ang.* 12, 1027, 1051). — Blättchen. Leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Äther (G., WEI.). Zerfällt beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser erst oberhalb 200° in Diphenylamin und Schwefelsäure (M., WEI., B. 6, 1513). — Verwendung zur Herstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: GEIGY & Co., D. R. P. 73092, 73178, 76072, 77328; *Frdl.* 3, 115, 1001; 4, 181, 182. —  $NaC_{12}H_{10}O_3NS$ . Sehr leicht löslich in Wasser (G., WEI.). —  $KC_{12}H_{10}O_3NS$ . Blätter. Schwer löslich in Alkohol, sehr leicht in Wasser (M., WEI.). —  $Cu(C_{12}H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$ . Ziemlich löslich in Wasser (G., WEI.). —  $Ba(C_{12}H_{10}O_3NS)_2$ . Blättchen. Wenig löslich in Wasser (M., WEI.; G., WEI.). —  $Pb(C_{12}H_{10}O_3NS)_2$ . Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser (M., WEI.).

#### 2,4'-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)

$C_{12}H_9O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen von sulfanilsaurem Natrium in wäbr. Lösung mit 4-Chlor- $O_2N \cdot \text{C}_6H_4 \cdot NH \cdot \text{C}_6H_4 \cdot SO_3H$  1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in Gegenwart von Natriumacetat (TURNER, D. R. P. 152406; C. 1904 II, 273). — Nadeln. Beim Nitrieren entsteht ein grüngelber Farbstoff (T.). Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Baumwollfarbstoff (DAHL & Co., D. R. P. 105058; C. 1899 II, 1078).

4-Pikrylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Pikryl-sulfanilsäure, 2,4,6'-Trinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)  $C_{12}H_9O_9N_4S = (O_2N)_3C_6H_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen von Sulfanilsäure (S. 695) in alkoh. Natronlauge mit Pikrylchlorid (Bd. V, S. 273) (TURNER, *Soc.* 59, 717). Durch Erhitzen von Sulfanilsäure, Pikrylchlorid und Natriumacetat in konzentrierter wäbriger Lösung auf 100° oder besser auf 120–150° (NOELTING, v. SALIS-MAYENFELD, D. R. P. 42276; *Frdl.* 1, 326). — Gelber Farbstoff. —  $NaC_{12}H_9O_9N_4S + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Orangegelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in absol. Alkohol (T.).

4(P)-Methylanilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Methyl-N-phenyl-sulfanilsäure (P), N-Methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4P)  $C_{13}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. 185 g Methyldiphenylamin (Bd. XII, S. 180) werden mit 100 g gewöhnlicher Schwefelsäure 10 Stdn. lang auf 160° erhitzt (CLOEZ, C. r. 124, 900). — Die Säure ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, sehr wenig in verdünnter Salzsäure. — Gemeinsame Oxydation mit Diphenylaminsulfonsäure: GEIGY & Co., D. R. P. 73178; *Frdl.* 3, 1001. — Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (CL.).

4-[2-Nitro-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[2-Nitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure  $C_{12}H_{11}O_3N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus 2-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 327) und sulfanilsaurem Natrium in Wasser in Gegenwart von kohlensauen oder essigsauen Alkalien oder Erdalkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 109608; C. 1900 II, 408). — Schwach gelblicher Niederschlag. Löslich in heißem Wasser. Nicht unzersetzt schmelzbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich mit schwach gelblicher Farbe. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat [2-Nitro-benzal]-sulfanilsäure (S. 701).

4-[4-Nitro-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Nitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure  $C_{12}H_{11}O_3N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus 4-Nitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 329) und sulfanilsaurem Natrium in Wasser in Gegenwart von kohlensauen oder essigsauen Alkalien oder Erdalkalien (Höchster Farbw., D. R. P. 109608; C. 1900 II, 408). — In Wasser schwerer löslich als N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure. — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat [4-Nitro-benzal]-sulfanilsäure (S. 701).

4-[2,4-Dinitro-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[2,4-Dinitro-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[2,4-Dinitro-benzyl]-sulfanilsäure  $C_{12}H_{11}O_7N_4S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus sulfanilsaurem Natrium (S. 698) und 2,4-Dinitro-benzylchlorid (Bd. V, S. 344) in wäbr. Lösung bei 80–90° (FRIEDLÄNDER, COHN, M. 23, 549). — Bräunlichgelbe Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol. — Wird durch Kochen mit Natriumdichromat und Schwefelsäure zunächst zu (nicht näher beschriebener) N-[2,4-Dinitro-benzal]-sulfanilsäure oxydiert, die sich aber in der heißen Lösung sofort in Sulfanilsäure und 2,4-Dinitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 264) spaltet. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser. — Silbersalz. Gelblichweiße Krystalle. Schwer löslich in Wasser. — Bariumsalz. Goldgelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser.

4-β-Naphthylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-β-Naphthyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-β-Naphthyl-sulfanilsäure  $C_{17}H_{13}O_3NS = C_{10}H_7 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus 3-Oxy-naphthoesäure-(2) (Bd. X, S. 333), sulfanilsaurem Natrium und Alkalidisulfit auf dem Wasserbade (BUCHERER, SMYDE, J. pr. [2] 75, 282). —  $NaC_{17}H_{13}O_3NS$ . Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in wäbr. Alkohol, schwer in Wasser. — Kupfersalz. Hellgrün. Schwer löslich.



Verbindung aus Sulfanilsäure, Formaldehyd und schwefliger Säure  $C_7H_5O_2NS_2 = (HO_2S)CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Das Dinatriumsalz entsteht beim Kochen von sulfanilsäurem Natrium mit Formaldehydnatriumdisulfidlösung (BUCHERER, SCHWALBE, B. 39, 2803). —  $Na_2C_7H_5O_2NS_2$  („methylanilin-p- $\omega$ -disulfonsaures Natrium“). Wird von starker Salzsäure unter Abscheidung von Sulfanilsäure zersetzt.

4-Benzal-amino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Benzal-anilin-sulfonsäure-(4), Benzal-sulfanilsäure  $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Durch Behandeln von 9 g Benzalanilin (Bd. XII, S. 195), gelöst in 35 g Schwefelsäuremonohydrat, mit 30 g rauchender Schwefelsäure (33,6%  $SO_3$ -Gehalt) (SCHWALBE, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 653; C. 1903 I, 231). — Verhalten beim Sulfurieren und Nitrieren: SCH., *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 1, 632, 653; C. 1903 I, 231.

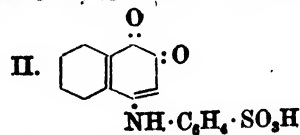
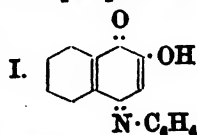
4-[2-Nitro-benzal-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[2-Nitro-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [2-Nitro-benzal]-sulfanilsäure  $C_{13}H_{10}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Eine wäbr. Lösung eines Alkalisalzes der [2-Nitro-benzal]-sulfanilsäure entsteht bei der Oxydation einer wäbr. Alkalisallösung der N-[2-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (S. 700) mit Kaliumpermanganat (Höchstes Farbwerke, D.R.P. 93539; *Frdl.* 4, 132). — Die Säure ist nicht in freiem Zustand erhalten worden. Säuert man die wäbr. Lösungen ihrer Alkalisalze mit verd. Mineralsäuren an, so erhält man 2-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 243) und Sulfanilsäure (S. 695) (Hö. Fa., D.R.P. 93539). Die wäbr. Lösungen der Alkalisalze geben mit salzsaurem Anilin [2-Nitro-benzal]-anilin (Bd. XII, S. 198) und Sulfanilsäure (Hö. Fa., D.R.P. 97948; C. 1898 II, 742).

N-[4-Nitro-benzal-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Nitro-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [4-Nitro-benzal]-sulfanilsäure  $C_{13}H_{10}O_2N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Eine wäbr. Lösung eines Alkalisalzes der [4-Nitro-benzal]-sulfanilsäure entsteht bei der Oxydation einer wäbr. Alkalisallösung der N-[4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (S. 700) mit Kaliumpermanganat (Höchstes Farbwerke, D.R.P. 93539; *Frdl.* 4, 132). — Die Säure ist in freiem Zustande nicht erhalten worden. Säuert man die wäbr. Lösungen ihrer Alkalisalze mit verd. Mineralsäuren an, so erhält man 4-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 256) und Sulfanilsäure (S. 695) (Hö. Fa., D.R.P. 93539). Die wäbr. Lösungen der Alkalisalze geben mit salzsaurem p-Toluidin [4-Nitro-benzal]-p-toluidin (Bd. XII, S. 910) und Sulfanilsäure (Hö. Fa., D.R.P. 97948; C. 1898 II, 742).

Glutacondialdehyd-bis-[4-sulfo-anil] bzw. 1-[4-Sulfo-anilino]-pentadien-(1,3)-al-(5)-[4-sulfo-anil]  $C_{17}H_{16}O_4N_2S_2 = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:CH:CH:CH:CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  bzw.  $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:CH:CH:CH:CH:CH:NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  bzw. inneres Salz. Zur Frage der Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3824. — B. Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsäurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (SCHIFF, A. 239, 363). Beim Eintragen von Furfurol in eine wäbr. Lösung von sulfanilsäurem Anilin (SCH.). — Violette Krystallmasse mit 1  $H_2O$ . Löst sich in Soda unter Entfärbung; Essigsäure stellt die tiefrote Farbe der Lösung wieder her (SCH.).

1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-phenylimino]-pentanon-(2)  $C_{17}H_{16}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot N:CH:CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  oder  $C_6H_5 \cdot N:CH:CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO:CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  bzw. desmotrope Formen (vgl. die ähnliche Verbindung im Bd. XII, S. 211, Zeile 14 von unten). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, B. 38, 3824. — B. Beim Versetzen einer alkoh. Lösung von 1 Mol.-Gew. sulfanilsäurem Natrium mit 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) und 1 Mol.-Gew. salzsaurem Anilin (SCHIFF, A. 239, 363). Beim Eintragen von Furfurol in eine wäbr. Lösung von sulfanilsäurem Anilin (SCH.). — Violette Krystallmasse mit 1  $H_2O$ . Löst sich in Soda unter Entfärbung; Essigsäure stellt die tiefrote Farbe der Lösung wieder her (SCH.).

2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-[4-sulfo-anil]-(4) bzw. 4-[Naphthochinon-(1,2)-yl-(4)-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[Naphthochinon-(1,2)-yl-(4)]-sulfanilsäure, 4-[4-Sulfo-anilino]-naphthochinon-(1,2)  $C_{19}H_{12}O_3NS$ , Formel I bzw. II. B. Aus dem Kaliumsalz der Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) und sulfanilsäurem Natrium (Chem. Fabr. SANDOZ, D.R.P. 136618; C. 1902 II, 1440). — Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden auf 260–270° entsteht ein brauner substantiver Schwefelfarbstoff.





**4-Acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Acetyl-sulfanilsäure**  $C_8H_7O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erwärmen von Acetanilid (Bd. XII, S. 237) mit einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (SÖLL, STUTZER, *B.* 42, 4539). Durch Eintragen von Acetanilid in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAN, *B.* 33, 1366). Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium bei 6–8-stdg. Kochen mit Eisessig (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 92796; *Frdl.* 4, 1152) oder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° (NIETZKI, BENCKISER, *B.* 17, 707). Das Natriumsalz wird auch erhalten, wenn man trocknes sulfanilsaures Natrium mit Essigsäureanhydrid mischt, wobei eine Temperaturerhöhung bis über 100° eintritt, das Reaktionsprodukt mit trockenem Äther wäscht, im Vakuum über Natronkalk trocknet und schließlich ca. 10 Stdn. im trocknen Luftstrom auf 150–160° erhitzt (SCHROETER, *B.* 39, 1562). Man erhält Lösungen von Salzen der N-Acetyl-sulfanilsäure, wenn man auf die wäßr. Lösungen sulfanilsaurer Salze Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur einwirken läßt (Höchster Farbw., D. R. P. 129000; *C.* 1902 I, 686). N-Acetyl-sulfanilsäure bzw. ihre Salze werden erhalten, wenn man 4-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 611) oder 4-Brom-acetanilid (Bd. XII, S. 642) mit einem sauren oder neutralen schwefligsauren Salz der Erdalkalien oder Alkalien und Wasser unter Druck auf 150–200° erhitzt (H.-LA R. & Co., D. R. P. 101777; *C.* 1899 I, 1175). Die freie N-Acetyl-sulfanilsäure wird erhalten, wenn man ihre Salze in konzentrierter wäßriger Lösung mit einem großen Überschuß von Salzsäure behandelt (H. F.; SCH.). — Krystallisiert mit 2 H<sub>2</sub>O. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther und konz. Salzsäure (SCH.); schwer löslich in Eisessig (Sö., Str.). Ist in verdünnter wäßriger Lösung in der Kälte beständig; wird beim Erwärmen in verdünnter wäßriger Lösung langsam, in stark konzentrierter wäßriger Lösung schnell verseift; die Verseifung verläuft in alkoh. Lösung schneller als in wäßriger (SCH.). Das Natriumsalz wurde unter dem Namen Cosaprin als Antipyreticum empfohlen (SCHWARZ, *C.* 1897 I, 611). —  $NaC_8H_6O_3NS$ . Prismen (N., B.). Äußerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, fast unlöslich in Äther (SCH.).

**Äthylester**  $C_{10}H_{13}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus der alkoh. Lösung des N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorids (s. u.) und Natriumalkoholat (SCHROETER, *B.* 39, 1563). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 115°.

**Chlorid**  $C_8H_7O_3NClS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Cl$ . *B.* Aus trockenem N-acetyl-sulfanilsaurem Natrium und Phosphorpentachlorid (SCH., *B.* 39, 1563). — Nadeln (aus Benzol). *F.*: 149° (SCH.). Leicht löslich in Äther, Essigester und Alkohol (SCH.). Wird aus der alkoh. Lösung durch Wasser unverändert gefällt (SCH.). — Läßt sich in alkoh. Lösung durch Behandeln mit Zinkstaub und konz. Salzsäure in 4-Acetamino-thiophenol (Bd. XIII, S. 541) überführen (ZINCKE, JOEBG, *B.* 42, 3367).

**Amid**  $C_8H_9O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH_2$ . *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid (s. o.) und wäßr. Ammoniak (GELMO, *J. pr.* [2] 77, 371). — Nadeln (aus verd. Alkohol). *F.*: 219°. Leicht löslich in heißem Wasser, Alkohol und Aceton. — Gibt bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit verd. Salzsäure Sulfanilsäure-amid (S. 698).

**Anilid**  $C_{14}H_{11}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und Anilin (Bd. XII, S. 59) (G., *J. pr.* [2] 77, 373). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 214°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in warmem Alkohol, Aceton. — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Sulfanilsäure-anilid (S. 698).

**o-Toluidid**  $C_{15}H_{13}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) (G., *J. pr.* [2] 77, 374). — Prismen oder Blätter (aus verd. Alkohol). *F.*: 236°. Unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton.

**m-Toluidid**  $C_{15}H_{13}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) (G., *J. pr.* [2] 77, 376). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 205°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

**p-Toluidid**  $C_{15}H_{13}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$ . *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) (G., *J. pr.* [2] 77, 377). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 209°. Unlöslich in Wasser und Äther, leicht löslich in Alkohol und Aceton.

**$\alpha$ -Naphthylamid**  $C_{18}H_{15}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) in heißem Alkohol (G., *J. pr.* [2] 77, 380). — Blättchen (aus verd. Alkohol). *F.*: 215°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, leicht löslich in Alkohol, Aceton.

**$\beta$ -Naphthylamid**  $C_{18}H_{15}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ . *B.* Aus dem N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) in heißem Alkohol

(G., J. pr. [2] 77, 381). — Blättchen (aus verd. Alkohol). F: 212°. Unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, Chloroform, leicht löslich in heißem Alkohol und Aceton.

p-Phenetidid  $C_{10}H_{10}O_2N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$ . B. Aus N-Acetyl-sulfanilsäure-chlorid und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) in Alkohol (SCHROETER, B. 39, 1564). — Blättchen (aus wäbr. Aceton). F: 204°.

4(P)-Acetylanilino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-N-acetyl-sulfanilsäure (P), N-Acetyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4P)  $C_{14}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot CO \cdot N(C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Durch Behandlung von Acetyldiphenylamin (Bd. XII, S. 247) mit rauchender Schwefelsäure (GREHM, WERDENBERG, Z. Ang. 12, 1028). —  $Ba(C_{14}H_{13}O_2NS)_2$ . Zerfließliche Masse.

4-Benzamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Benzoyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Benzoyl-sulfanilsäure  $C_{13}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. In geringer Menge neben anderen Sulfonsäuren bei der Einw. von Schwefeltrioxyd auf Benzanilid (Bd. XII, S. 262) (ENGELHARDT, LATSCHINOW, Z. 1868, 266; vgl. ARMSTRONG, Report of the British Assoc. for the advancement of science 1899, 686). Das Kaliumsalz wird erhalten beim Erwärmen von sulfanilsäurem Kalium (S. 698) mit Benzoylchlorid (E., L.), das Natriumsalz beim Schütteln von sulfanilsäurem Natrium mit Benzoylchlorid und Natronlauge (SCHROETER, B. 39, 1565). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (E., L.). Zerfällt beim Erwärmen in wäbr. Lösung leicht in Benzoesäure und Sulfanilsäure (E., L.). —  $NaC_{13}H_{11}O_2NS$ . Nadeln (aus Wasser) (SCH.). —  $KC_{13}H_{11}O_2NS + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen oder Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem (E., L.). —  $Cu(C_{13}H_{11}O_2NS)_2 + 6H_2O$ . Grünliche Nadeln (E., L.). —  $AgC_{13}H_{11}O_2NS$ : Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem (E., L.). —  $Ca(C_{13}H_{11}O_2NS)_2$ . Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (E., L.). —  $Ba(C_{13}H_{11}O_2NS)_2 + 4H_2O$ . Pulveriger Niederschlag. Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in siedendem (E., L.). —  $Pb(C_{13}H_{11}O_2NS)_2 + 4H_2O$ . Niederschlag. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in siedendem (E., L.).

Chlorid  $C_{13}H_{11}O_2NCIS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ . B. Aus dem Natriumsalz der N-Benzoyl-sulfanilsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, B. 39, 1566). — Gelbe Nadelchen (aus Benzol). F: 176°.

N,N'-Oxalyl-bis-[4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N,N'-Oxalyl-di-sulfanilsäure, N,N'-Bis-[4-sulfo-phenyl]-oxamid, Oxanilid-disulfonsäure-(4,4')  $C_{14}H_{12}O_4N_4S_2 = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Beim Erwärmen von Oxanilid (Bd. XII, S. 284) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, bis eine Probe sich in Wasser klar löst (WÜLFING, D. R. P. 65212; Frdl. 3, 44; vgl. BECKMANN, KÖSTER, A. 274, 16). — Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther (B., K.). Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure völlig in Oxalsäure und Sulfanilsäure (B., K.). —  $Na_2C_{14}H_{12}O_4N_4S_2$  (bei 110°). Ziemlich schwer löslich in Wasser, leicht in Ätzalkalien (W.). —  $BaC_{14}H_{12}O_4N_4S_2$ . Schwer löslich (B., K.).

Monothiooxalsäure-anilid-[4-sulfo-anilid], Monothiooxanilid-sulfonsäure-(4)  $C_{11}H_{10}O_2N_2S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Neben kleinen Mengen von Isatin (Syst. No. 3206) und von Benzthiazol-carbonsäure-(2)-[4-sulfo-anilid]

$C_6H_4 \cdot \begin{smallmatrix} N \\ S \end{smallmatrix} > CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$  (Syst. No. 4308) bzw. deren Spaltungsprodukten Benzthiazol-carbonsäure-(2) und Sulfanilsäure (S. 695), beim Stehenlassen der Lösung von Thiooxanilid (Bd. XII, S. 289) in konz. Schwefelsäure (REISSERT, B. 37, 3723). — Hellgelbe Nadeln oder Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Mineralsäuren. Bildet beim Kochen mit Natronlauge neben kleinen Mengen Anilin, Schwefelwasserstoff und Oxalsäure als Hauptprodukte Thiooxanilsäure (Bd. XII, S. 288) und Sulfanilsäure. —  $NaC_{11}H_{10}O_2N_2S_2$ . Hellgelbe Blättchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Natronlauge.

Diäthylmalonsäure-amid-[4-sulfo-anilid]  $C_{15}H_{18}O_4N_2S = H_2N \cdot CO \cdot C(C_2H_5)_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Neben Diäthylmalonsäure-amid-anilid (Bd. XII, S. 301) beim Erhitzen von Diäthylcyanessigsäure-anilid (Bd. XII, S. 301) mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade (CONRAD, ZART, A. 340, 347). — Krystalle (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser. Reagiert stark sauer.

4-Carboxyamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Carboxy-sulfanilsäure, Sulfanilsäure-N-carbonsäure, [4-Sulfo-phenyl]-carbamidsäure, Carbanilsäure-sulfonsäure-(4)  $C_7H_6O_3NS = HO_2C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ . B. Neben Sulfanilsäure bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf Carbanilid (Bd. XII, S. 352) auf dem Wasserbade (HEINTSCHKE, B. 17, 1288). —  $Ba(C_7H_6O_3NS)_2$ . Nadeln.

4-Carbomethoxyamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Carbomethoxy-sulfanilsäure, Sulfanilsäure-N-carbonsäuremethylester, [4-Sulfo-phenyl]-carbamidsäure-methylester, Carbanilsäuremethylester-sulfonsäure-(4)  $C_8H_8O_4NS = CH_3 \cdot O \cdot C \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2H$ .

B. Beim Auflösen von 1 Tl. Carbanilsäure-methylester (Bd. XII, S. 319) in 2—3 Tln. rauchender Schwefelsäure (HENTSCHEL, B. 18, 979; J. pr. [2] 84, 423). Das Natriumsalz entsteht aus sulfanilsaurem Natrium (S. 698), Chlorameisensäuremethylester (Bd. III, S. 9) und Natronlauge (NOELTING, B. 21, 3155). — Prismen. Schmilzt bei 188° unter Zersetzung; leicht löslich in Wasser und Alkohol (H., B. 18, 979). —  $Pb(C_6H_4O_2NS)_2$ . Prismen (H., B. 18, 979).

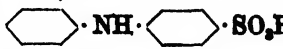
4-Ureido-benzol-sulfonsäure-(1), [4-Sulfo-phenyl]-harnstoff  $C_7H_7O_2N_2S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen Sulfanilsäure (S. 695) und Kaliumcyanat in wäbr. Lösung kocht und die erhaltene Lösung zur Trockne verdampft (PELLIZZARI, MATTEUCCI, G. 18, 319; A. 248, 156). Das Ammoniumsalz bildet sich beim Erhitzen von 20 g wasserfreier Sulfanilsäure mit 10,5 g Harnstoff auf 115—120° (VILLE, Bl. [3] 6, 6). — Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in absol. Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol (V.). —  $KC_7H_7O_2N_2S$ . Schuppen (aus verd. Alkohol) (P., M.). —  $Ba(C_7H_7O_2N_2S)_2 + 3 H_2O$ . Prismen. Verliert im Vakuum 1  $H_2O$  und geht in ein Salz  $Ba(C_7H_7O_2N_2S)_2 + 2 H_2O$  über, das bei 100° wasserfrei wird (V.).

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzol-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-N'-(4-sulfo-phenyl)-harnstoff, Carbanilid-sulfonsäure-(4)  $C_{12}H_{11}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht neben wenig N,N'-Diphenyl-harnstoff (Bd. XII, S. 352) beim Schütteln von 1 Mol.-Gew. sulfanilsaurem Natrium (S. 698), gelöst in 8—10 Tln. Wasser, mit 1 Mol.-Gew. Phenylcarbonimid (Bd. XII, S. 437) (PAAL, GANSER, B. 28, 3232). — Nadeln oder Prismen. Zersetzt sich bei 270°, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, fast unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. —  $AgC_{12}H_{11}O_4N_2S$ . Nadeln und Prismen. —  $Ca(C_{12}H_{11}O_4N_2S)_2 + 3\frac{1}{2} H_2O$ . Tafeln (aus Wasser). —  $Ba(C_{12}H_{11}O_4N_2S)_2$ . Krystallinischer Niederschlag.

4-Guanidino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Guanyl-sulfanilsäure, [4-Sulfo-phenyl]-guanidin  $C_7H_7O_2N_3S = H_2N \cdot C(:NH) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  bzw.  $(H_2N)_2C:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Bei 2-tägigem Digerieren eines Gemisches aus 10 g Sulfanilsäure, 200 g Wasser, 3 g Cyanamid (Bd. III, S. 74) und 20—25 Tropfen Ammoniak auf dem Wasserbade (VILLE, C. r. 104, 1281; Bl. [2] 49, 41). — Tafeln. Wenig löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. Reagiert neutral.

4-Thioureido-benzol-sulfonsäure-(1), [4-Sulfo-phenyl]-thioharnstoff  $C_7H_7O_2N_2S_2 = H_2N \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht bei 2-stdg. Erhitzen von Sulfanilsäure (S. 695) mit Rhodankalium (Bd. III, S. 150) auf 140° (PELLIZZARI, MATTEUCCI, G. 18, 320; A. 248, 156). —  $KC_7H_7O_2N_2S_2$ . Nadeln (aus verd. Alkohol).

4-[ω-Phenyl-ureido]-benzol-sulfonsäure-(1)-äthylester, Carbanilid-sulfonsäure-(4)-äthylester  $C_{12}H_{13}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3C_2H_5$ . B. Durch 2-stdg. Erhitzen des in Alkohol suspendierten Silbersalzes der Carbanilid-sulfonsäure-(4) (s. o.) mit Äthyljodid am Rückflußkühler (PAAL, GANSER, B. 28, 3233). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 155°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton und Chloroform, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin.

Diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4')  $C_{12}H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Das saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von sulfanilsaurem Natrium mit dem  $\text{CO}_2H$   
  
 Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in konzentrierter wäbriger Lösung in Gegenwart von Kupferpulver auf 115—120° unter Druck (Höchster Farbw., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 57) mit Anthranilsäure (S. 310) und Kaliumcarbonat in wäbr. Lösung in Gegenwart von wenig Kupferpulver unter Druck auf 160° (GOLDBERG, ULLMANN, D. R. P. 173523; C. 1906 II, 931). — Saures Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). Schmilzt bei 265° unter lebhafter Zersetzung; leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser, sehr wenig in heißem Alkohol (Hö. Fa.). — Kaliumsalz. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (G., U.).

Diphenylamin-disulfonsäure-(4,4')  $C_{12}H_{11}O_4NS_2 = HO \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben Diphenylamin-sulfonsäure-(4') (S. 699) beim Erhitzen von Diphenylamin mit konz. Schwefelsäure auf 150—170°; man trennt die beiden Säuren in Form der Bariumsalze, von denen das der Monosulfonsäure in Wasser nur wenig, das der Disulfonsäure leicht löslich ist (MERZ, WERTH, B. 5, 283; B. 6, 1513). — Darst. Diphenylamin wird mit Schwefelsäuremonohydrat auf 130—140° oder mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ -Gehalt) auf 110—120° erhitzt (GNEHM, WERDENBERG, Z. Ang. 12, 1053). —  $K_2C_{12}H_{11}O_4NS_2 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle (G., W.). —  $CuC_{12}H_{11}O_4NS_2 + 4 H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. Zersetzt sich bei 100° (G., W.). —  $BaC_{12}H_{11}O_4NS_2 + 2 H_2O$ . Nadeln (G., W.). Sehr leicht löslich in Wasser (M., W.).

**Triphenylamin-trisulfonsäure-(4.4'.4'')<sup>p</sup>**  $C_{18}H_{15}O_3NS_3 = N(C_6H_4 \cdot SO_3H)_3$ . *B.* Beim allmählichen Eintragen von Triphenylamin (Bd. XII, S. 181) in überschüssige rauchende Schwefelsäure bei 60° (HERZ, *B.* 23, 2541). —  $Na_3C_{18}H_{15}O_3NS_3$ . Krystallpulver (aus siedendem ca. 95%igem Alkohol). Äußerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol.

#### 2.4 - Diamino - diphenylamin - sulfonsäure - (4')

$C_{12}H_{13}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der entsprechenden Dinitrodiphenylaminsulfonsäure  $H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$  (S. 700) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; *C.* 1905 II, 1520). — Natriumsalz. Krystalle. In heißem Wasser leicht löslich.

**4-[4-Amino-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Amino-benzyl]-anilinsulfonsäure-(4), N-[4-Amino-benzyl]-sulfanilsäure**  $C_{13}H_{14}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Vermischen von sulfanilsaurem Natrium (S. 698) mit Formaldehyd und salzsaurem Anilin in wäbr. Lösung (Höchstes Farbwerke, D. R. P. 116959; *C.* 1901 I, 150). — Löslich in einem Überschuß von Mineralsäure mit gelber Farbe. — Beim Erwärmen mit salzsaurem o-Toluidin in wäbr. Lösung entstehen 4.4'-Diamino-3-methyldiphenylmethan (Bd. XIII, S. 254) und Sulfanilsäure. — Natriumsalz. Gelber Niederschlag. Löslich in Sodalösung.

**4-[4-Dimethylamino-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Dimethylamino-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Dimethylamino-benzyl]-sulfanilsäure**  $C_{15}H_{18}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus Sulfanilsäure (S. 695), Formaldehyd und Dimethylanilin (Bd. XII, S. 141) in salzsaurer Lösung (Hö. Fa., D. R. P. 116959; *C.* 1901 I, 150). — Weißes Krystallpulver. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. Löst sich in überschüssiger Essigsäure mit gelber Farbe. — Natriumsalz. Farblose Kryställchen (aus heißem Wasser).

**4-[4-Äthylamino-3-methyl-benzylamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Äthylamino-3-methyl-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(4), N-[4-Äthylamino-3-methyl-benzyl]-sulfanilsäure**  $C_{16}H_{20}O_3N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Vermischen von sulfanilsaurem Natrium (S. 698) mit Formaldehyd, Äthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) und Salzsäure (Hö. Fa., D. R. P. 116959; *C.* 1901 I, 150). — Löslich in Mineralsäuren. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

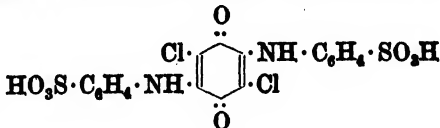
**4.4'.4''-Tris-[4(P)-sulfo-anilino]-triphenylmethan, N.N'.N''-Tris-[4(P)-sulfo-phenyl]-paraleukanilin**  $C_{37}H_{31}O_6N_3S_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erwärmen von 3 Mol.-Gew. Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (S. 699) mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in saurer wäbriger Lösung unter Anwendung von wenig Oxydationsmittel (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* 12, 1030; G., *Z. Ang.* 12, 1128). — Krystallinische Masse. Löslich in Wasser und Alkohol. Färbt sich an der Luft blau.

**4.4'.4''-Tris-[4(P)-sulfo-anilino]-triphenylcarbinol, N.N'.N''-Tris-[4(P)-sulfo-phenyl]-pararosanilin, Helvetiablau**  $C_{37}H_{31}O_{10}N_3S_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 2 Mol.-Gew. Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) (S. 699) mit 1 Mol.-Gew. Formaldehyd in schwach saurer Lösung zu (nicht näher beschriebenem) 4.4'-Bis-[4(?)sulfo-anilino]-diphenylmethan und oxydiert dieses zusammen mit 1 Mol.-Gew. Diphenylamin-sulfonsäure-(4?) mit Eisenchlorid, Kaliumchlorat oder anderen Oxydationsmitteln in siedender wäbriger Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 73092, 77328; *Frdl.* 3, 115; 4, 182; vgl. auch GEI. & Co., D. R. P. 73178; *Frdl.* 3, 1001). — Der Farbstoff bildet kupferglänzende Kryställchen, die in kaltem Wasser schwer, in heißem leicht mit blauer Farbe löslich sind; färbt Wolle, Seide und gebeizte Baumwolle blau (GEI. & Co., D. R. P. 73092). Absorptionsspektrum des Dinatriumsalzes im Ultraviolett: KRÜSS, *Ph. Ch.* 51, 283.

**4-[4-Amino-benzal-amino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Amino-benzal]-anilinsulfonsäure-(4), [4-Amino-benzal]-sulfanilsäure**  $C_{13}H_{13}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Erwärmen einer wäbr. Lösung des Natriumsalzes der N-[4-Nitro-benzyl]-sulfanilsäure (S. 700) mit Schwefelnatrium und Schwefel auf dem Wasserbade (Höchstes Farbwerke, D. R. P. 99542; *C.* 1899 I, 238). — Zerfällt beim Erwärmen mit verd. Säuren in Sulfanilsäure und das rote Umwandlungsprodukt des 4-Amino-benzaldehyds (S. 30). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen.

4-[4-Äthylamino-benzalamino]-benzol-sulfonsäure-(1), N-[4-Äthylamino-benzal]-anilin-sulfonsäure-(4), [4-Äthylamino-benzal]-sulfanilsäure  $C_{18}H_{18}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CH:N \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus 4-Äthylamino-benzaldehyd-[4-dimethylamino-anil] (S. 36) in verd. Salzsäure und warmer wäßriger Sulfanilsäurelösung (ULLMANN, FREY, B. 37, 857). — Rotbraunes Krystallpulver. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol. Löst sich leicht in Alkalien mit gelber Farbe; aus der alkal. Lösung scheidet sich sehr bald 4-Äthylamino-benzaldehyd (S. 36) ab.

N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-bis-[4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N'-[3.6-Dichlor-chinonylen-(2.5)]-di-sulfanilsäure, 3.6-Dichlor-2.5-bis-[4-sulfo-anilino]-chinon  $C_{18}H_{12}O_3N_2Cl_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Sulfanilsäure auf Chloranil (Bd. VII, S. 636) in Gegenwart von Kalilauge (IMBERT, PAGÈS, Bl. [3] 19, 575). — Kaliumsalz. Braune bronzeähnliche Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leichter in siedendem Wasser mit braungrüner Farbe. — Bariumsalz. Unlöslicher Niederschlag. — Bleisalz. Unlöslicher Niederschlag.



N.N'-[3.7-Dibrom-4.8-diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4(P)-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N'-[3.7-Dibrom-4.8-diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-di-sulfanilsäure(P), 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[4(P)-sulfo-anilino]-anthrachinon  $C_{28}H_{18}O_3N_4Br_2S_2 = (HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH)(H_2N)C_6HBr(CO)C_6HBr(NH_2)(NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)$ . B. Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-dianilino-anthrachinon (S. 219) und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121684; C. 1901 II, 77). — Graues Pulver. Leicht löslich in Wasser mit rein blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist karmoisinrot; färbt Wolle in saurem Bade blau (B. A. S. F.). Findet Verwendung als Farbstoff unter dem Namen Anthrachinonblau (Schultz, Tab. No. 861).

5.5'-Bis-[4-sulfo-anilino]-3.3'-dimethoxy-diphenochinon-(4.4'), „Lignonblau-p-disulfonsäure“  $C_{28}H_{20}O_{10}N_2S_2 =$   

$$\begin{array}{c} \text{C(O} \cdot \text{CH}_3) \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C(NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H)} \end{array} : \text{CH} > \text{C} < \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{CH} \cdot \text{C(NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H)} \end{array} < \text{C(O} \cdot \text{CH}_3) > \text{CO}.$$
 Zur Frage der Zusammensetzung und Konstitution vgl. LIEBERMANN, B. 42, 1852. — B. Das Dinatriumsalz entsteht, wenn man 15 Tle. Cörlignon (Bd. VIII, S. 537), gelöst in 16–20 Tln. siedendem Eisessig, mit 23 Tln. sulfanilsaurem Natrium (S. 698), gelöst in 15 Tln. kochendem Eisessig, versetzt und einige Minuten auf 100° erhitzt (LIEBERMANN, FLATAU, B. 30, 241). —  $\text{Na}_2\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ . Unlöslich in Alkohol (L., F.).

N.N'-[4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N.N'-[4.8-Dioxy-anthrachinonylen-(1.5)]-di-sulfanilsäure, 4.8-Bis-[4-sulfo-anilino]-1.5-dioxy-anthrachinon  $C_{28}H_{18}O_{10}N_2S_2 = (HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH)(HO)C_6H_3(CO)C_6H_3(OH)(NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)$ . B. Das Natriumsalz entsteht bei 24-stdg. Erhitzen eines Gemisches von 10 kg Leuko-1.4.5.8-tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 543), 10 kg Borsäure, 15 kg Natriumacetat und 30 kg sulfanilsaurem Natrium mit 50 l 50%iger Essigsäure auf etwa 100°; man verdünnt mit der 4-fachen Menge Wasser (Höchster Farb., D. R. P. 181879; C. 1907 II, 765). Beim Erhitzen eines Gemisches von 10 kg 1.4.5.8-Tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 553), 25 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure, 20 kg Natriumacetat und 30 kg sulfanilsaurem Natrium mit 50 l 50%iger Essigsäure (H. F.). — Nur als Natriumsalz isoliert. Dieses ist in Wasser mit blauer, durch Alkalien kaum veränderter Farbe löslich. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau, durch Borsäure wird sie etwas grünstichig; durch Wasserzusatz tritt Entfärbung der Lösung ein, während ein blauer, in reinem Wasser leicht löslicher Niederschlag entsteht. Färbt ungebeizte Wolle in reinblauen Tönen.

4-Benzolsulfamino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Benzolsulfonyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure  $C_{18}H_{11}O_3NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus sulfanilsaurem Natrium in wenig Wasser, Benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 34) und Natronlauge (SCHROETER, B. 39, 1566). — Krystalle. F: 78°. Leicht löslich in Wasser. — Läßt sich mit der Diazoverbindung aus 4-Nitro-anilin zu einer Azoverbindung kuppeln; bei der Einw. anderer Diazoverbindungen entstehen dagegen keine Azo-, sondern Diazo-amino-verbindungen  $R \cdot N:N \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (SCHROETER, Privatmitteilung). —  $\text{NaC}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}_2$ . Krystalle (aus Alkohol) (SCH., B. 39, 1566).

Chlorid  $C_{18}H_{11}O_4NClS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2Cl$ . B. Aus dem Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-sulfanilsäure (s. o.) und Phosphorpentachlorid (SCHROETER, B. 39, 1566). — Nadeln (aus Essigester). F: 177°.



**4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4), N-Nitro-sulfanilsäure**  $C_6H_5O_2N_2S = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ , s. Syst. No. 2221.

**4-Methylnitramino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-N-methyl-anilin-sulfonsäure-(4), N-Nitro-N-methyl-sulfanilsäure**  $C_7H_8O_2N_2S = O_2N \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Kaliumsalz entsteht durch Kochen des neutralen Kaliumsalzes der 4-Nitramino-benzol-sulfonsäure-(1) (p-Sulfo-diazobenzolsäure) (Syst. No. 2221) mit Methyljodid in methylalkoholischer Lösung (ZINCKE, KUCHENBECKER, *A.* 330, 13, 33). —  $KC_7H_7O_2N_2S$ . Krystalle. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther.

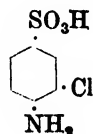
[Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trimethylester  $C_6H_4O_6NSP = (CH_3 \cdot O)_3OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot CH_3$ . *B.* Aus dem [Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid (s. u.) und Methylalkohol (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 253). — Schuppen. *F.*: 114°.

[Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-triäthylester  $C_{12}H_{20}O_6NSP = (C_2H_5 \cdot O)_3OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3 \cdot C_2H_5$ . *B.* Aus [Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid und absol. Alkohol (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 251). — Blättchen. *F.*: 102°. — Zerfällt beim Kochen mit Wasser in Alkohol, Sulfanilsäure und Diäthylphosphorsäure (Bd. I, S. 332).

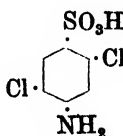
[Sulfanilsäure-N-phosphinsäure]-trichlorid  $C_6H_5O_3NCl_3SP = Cl_3OP \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3Cl$ . *B.* Aus Sulfanilsäure und  $PCl_5$  unter trockenem Benzol (LAAR, *J. pr.* [2] 20, 250). — Körnige Krystalle. *F.*: 158°. Löslich in Benzol, Äther und heißem Chloroform.

*Substitutionsprodukte der 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1).*

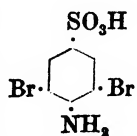
**3-Chlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-anilin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_4O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch mehrstündiges Erhitzen des sauren Sulfats des 2-Chlor-anilins (Bd. XII, S. 597) auf 160° unter 20–30 mm Druck (NOELTING, BATTEGAY, *B.* 39, 84). — In Wasser ziemlich schwer löslich. —  $NaC_6H_4O_3NClS + 4H_2O$ . Nadeln. Verwittert an der Luft.



**2,5-Dichlor-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_3O_3NCl_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 2-stdg. Erhitzen von 40 g 2,5-Dichlor-anilin (Bd. XII, S. 625) mit 120 g einer 18% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure auf 170–180° (NOELTING, KOPP, *B.* 38, 3513). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in heißem Wasser (N., K.). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verd. Schwefelsäure 2,5-Dichlor-chinon (Bd. VII, S. 632) (N., K.). Liefert in wäbr. Lösung mit Brom 3,6-Dichlor-2,4-dibrom-anilin (Bd. XII, S. 662) (N., K.). Bei der Einw. von Natriumnitrit auf die in Salzsäure suspendierte 2,5-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(4) entsteht das entsprechende Diazoanhydrid  $C_6H_2Cl_2 \cdot \begin{smallmatrix} N_2 \\ SO_2 \end{smallmatrix} > O$  (Syst. No. 2202) (N., K.; N., BATTEGAY, *B.* 39, 84). —  $NaC_6H_3O_3NCl_2S + 5H_2O$ . Blättchen. In Wasser leicht löslich (N., K.). —  $Ba(C_6H_3O_3NCl_2S)_2$  (N., K.).



**3,5-Dibrom-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_3O_3NBr_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben 2,4,6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663), beim Eintragen von 4 At.-Gew. Brom in eine wäbr. Lösung von Sulfanilsäure (SCHMITT, *A.* 120, 138; LENZ, *A.* 181, 24). Neben 2,4,6-Tribrom-anilin und 6-Brom-anilin-disulfonsäure-(2,4) (S. 779), beim Behandeln von Anilin-disulfonsäure-(2,4) (S. 778) in Wasser mit 2 At.-Gew. Brom (ZANDER, *A.* 198, 12, 16). — *Darst.* Man gibt zu einer Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 500 g heißem Wasser 21 g 35%iger Salzsäure und läßt eine frisch bereitete, auf 150 ccm verdünnte Lösung von 10 ccm Brom in einer 16 g NaOH enthaltenden Lauge zutropfen (HEINICHEN, *A.* 258, 269); zweckmäßig arbeitet man bei 0° (ORTON, PEARSON, *Soc.* 93, 735). Man gibt zu einer Lösung von 17,3 g Sulfanilsäure in 500 ccm heißem Wasser 37,6 g einer 43%igen Bromwasserstoffsäure (entsprechend 16 g HBr) und läßt eine Lösung von 11,1 g bromsaurem Kalium in 250 ccm Wasser zutropfen (H.). — Säulenförmige Krystalle mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (aus Wasser) (SCH.). Säulen mit  $2H_2O$  (Z.). Die wasserhaltigen Krystalle verwittern an der Luft (SCH.; Z.) und werden bei 110° wasserfrei (SCH.). Beginnt wenige Grade oberhalb 180, sich zu zersetzen (SCH.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (Z.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 611. — Liefert bei der Oxydation mit Chromsäure 2,6-Dibrom-quinon (Bd. VII, S. 640), (H., *A.* 253, 285). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 2,6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) mit Kaliumpermanganat entsteht 2,6,2',6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4,4') (Syst. No. 2152) (RODATZ, *A.* 215, 222; LIMPRICHT, *B.* 18, 1423), daneben werden Schwefelsäure, Kohlensäure, Bromwasserstoffsäure und

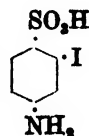




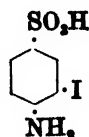
Ammoniak gebildet (L.). Die 2.6.2'.6'-Tetrabrom-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') entsteht auch bei der Oxydation des Natriumsalzes der 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) mit Chlorkalk (LENZ, A. 330, 39). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) unter guter Kühlung 2.6-Dibrom-4-nitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (ZINKE, KUCHENBECKER, A. 339, 227). Zur Einw. von Phosphorpentachlorid auf das Kaliumsalz der 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) vgl. LAAR, J. pr. [2] 20, 257. 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (Kp: 160°) unter gleichzeitigem Einleiten von überhitztem Wasserdampf 2.6-Dibrom-anilin (Bd. XII, S. 659) (H., A. 253, 275; WILLGERODT, FRISCHMUTH, J. pr. [2] 71, 562; vgl. LIMPRICT, B. 10, 1541; O., P.). —  $KC_6H_4O_2NBr_2S$ . Nadeln (Z.). —  $AgC_6H_4O_2NBr_2S(SO_3H)$ . —  $Ba(C_6H_4O_2NBr_2S)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (aus Wasser) (SCH.). —  $Ba(C_6H_4O_2NBr_2S)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. 100 g wäbr. Lösung von 11° enthalten 0,1577 g wasserfreies Salz (Z.). —  $Pb(C_6H_4O_2NBr_2S)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (SCH.).

3.5-Dibrom-4-nitramino-benzol-sulfonsäure-(1), N-Nitro-2.6-dibrom-anilin-sulfonsäure-(4)  $C_6H_4O_2N_2Br_2S = O_2N \cdot NH \cdot C_6H_2Br_2 \cdot SO_3H$ , s. Syst. No. 2221.

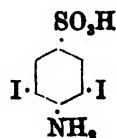
2-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Jod-anilin-sulfonsäure-(4)  $C_6H_4O_2NIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2-Jod-4-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) mittels Ferrosulfat und Kalilauge (BOYLE, Soc. 95, 1709). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser.



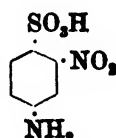
3-Jod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Jod-anilin-sulfonsäure-(4)  $C_6H_4O_2NIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 17,3 g Sulfanilsäure, gelöst in ca. 2 l Wasser und 30 ccm konz. Salzsäure, mit 16,3 g Chlorjod (KALLE & Co., D. R. P. 129808; C. 1902 I, 899; BOYLE, Soc. 95, 1693). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (K. & Co.). — Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der diazotierten Säure mit Methylalkohol oder 95%igem Alkohol in 3-Jod-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 64) überführen (B.).



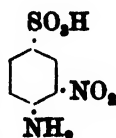
3.5-Dijod-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.6-Dijod-anilin-sulfonsäure-(4)  $C_6H_4O_2NI_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus einer verdünnten salzsauren Lösung von Sulfanilsäure mit wenig mehr als 2 Mol.-Gew. Chlorjod (KALLE & Co., D. R. P. 129808; C. 1902 I, 899; BOYLE, Soc. 95, 1710). — Krystalle (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Wasser (K. & Co.).



2-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 3-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4)  $C_6H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 85 g m-Dinitro-benzol (Bd. V, S. 258) mit 800 ccm Natriumsulfatlösung, enthaltend 200 g Salz, unter Umrühren bis zum Schmelzen (NIETZKI, HELBACH, B. 29, 2448; D. R. P. 86097; Frdl. 4, 90). Durch partielle Reduktion von 2.4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) (N., H.). — Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Zerfällt mit verd. Schwefelsäure bei 180° in Schwefelsäure und 3-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 698). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 89091; Frdl. 4, 723. —  $KC_6H_4O_2N_2S$ . Gelbe Blättchen (aus verd. Alkohol) (N., H., B. 29, 2448).



3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Nitro-anilin-sulfonsäure-(4)  $C_6H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Brom-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) mit alkoh. Ammoniak auf 180° (GOSLICH, A. 180, 102). Durch Erhitzen von 1 Tl. 2-Nitro-anilin (Bd. XII, S. 687) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure (POST, HARDTUNG, A. 205, 96; vgl. NIETZKI, LEBACH, B. 21, 3222). Man versetzt eine Lösung des Natriumsalzes der N-Acetyl-sulfanilsäure (S. 702) in konz. Schwefelsäure mit der berechneten Menge Salpetersäure, die zuvor mit etwas Schwefelsäure gemischt wird, führt die hierbei entstandene (nicht isolierte) N-Acetyl-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) in ihr Calciumsalz über und erhitzt dieses mit verd. Schwefelsäure (NIETZKI, BENCKISER, B. 18, 295). Man behandelt 1 Tl. Acetanilid (Bd. XII, S. 237) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure von 18–20% Anhydridgehalt bis zur völligen Alkalität auf dem Wasserbade, fügt 2 Tle. konz. Schwefelsäure hinzu, läßt die berechnete Menge Salpetersäure, gemengt mit dem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure, bei 0° eintropfen und gießt das Gemisch auf wenig Eis (N., L., B. 21, 3220). — Gelbe Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, schwieriger in Alkohol, verd. Schwefelsäure und konz.



Salzsäure (N., L.). — Geht beim Kochen mit Kalilauge unter Entwicklung von Ammoniak in 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 245) über (N., L.). Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,2) auf 170—180° 2-Nitro-anilin (N., B.). Gibt mit Salpetersäure (D: 1,51) 2,4-Dinitro-phenylnitramin (Syst. No. 2219) (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 339, 228). Liefert in wäbr. Lösung mit Natriumnitrit und Salzsäure das Diazoanhydrid  $O_2N \cdot C_6H_3 \cdot \langle SO_2 \rangle O$  (Syst. No. 2202) (N., L.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farbw., D. R. P. 129539; C. 1902 I, 792. —  $NH_4C_6H_5O_5N_2S$ . Gelbe Krystalle. 100 ccm der wäbr. Lösung enthalten bei 6° 13,44 g Salz (G.). —  $KC_6H_5O_5N_2S + H_2O$ . Dunkelgelbe Nadeln (P., H.). 100 ccm der wäbr. Lösung enthalten bei 6° 5,29 g wasserfreies Salz (G.). —  $Ca(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Hellgelbe Nadeln. Löslich in 4—6 Tln. siedenden Wassers (P., H.). —  $Ba(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelgelbe Nadeln (P., H.) oder Blättchen (G.). 100 ccm der wäbr. Lösung enthalten bei 9° 0,5168 g wasserfreies Salz (G.). —  $Pb(C_6H_5O_5N_2S)_2 + 2H_2O$ . Gelbe Nadeln. 100 ccm der wäbr. Lösung enthalten bei 6° 2,087 g wasserfreies Salz (G.).

Chlorid  $C_6H_5O_4N_2ClS = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2Cl$ . Hellgelbe Tafeln (aus Äther). F: 59° bis 60° (GOSLICH, A. 180, 103).

Amid  $C_6H_7O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Erhitzen von 4-Chlor-3-nitrobenzol-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 73) mit alkoh. Ammoniak im Einschlußrohr auf 120° (P. FISCHER, B. 24, 3788). Durch sukzessives Behandeln von 4-Fluor-3-nitrobenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit Phosphorpentachlorid und mit Ammoniak (HOLLEMAN, R. 24, 31). — Goldglänzende Blättchen oder tiefgelbe Nadeln (aus Wasser). F: 206—207° (P. F.; H.).

3-Nitro-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)  $C_{12}H_{10}O_5N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Das Anilinsalz entsteht beim Kochen von 4-Chlor-3-nitrobenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) mit 3—4 Tln. Anilin; man zerlegt das Anilinsalz in siedendem Wasser mit Bariumhydroxyd (P. FISCHER, B. 24, 3791). — Orangefarbene Kryställchen (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 200°, ohne zu schmelzen. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Eisessig und Aceton, unlöslich in Benzol und Äther. —  $NH_4C_{12}H_{10}O_5N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ . Goldglänzende Blättchen. —  $NaC_{12}H_{10}O_5N_2S + H_2O$ . Orangefarbene Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_{12}H_{10}O_5N_2S)_2 + H_2O$ . Dunkelgoldglänzende Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Anilinsalz  $C_6H_7N + C_{12}H_{10}O_5N_2S$ . Gelbbraune Nadeln.

Amid  $C_{12}H_{11}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Man läßt auf das Kaliumsalz der 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (s. o.) Phosphorpentachlorid einwirken und behandelt das hierbei entstandene Sulfochlorid (rotbraune Nadeln) mit Ammoniumcarbonat in der Wärme (P. F., B. 24, 3793). — Rote Krystalle (aus Alkohol). F: 162°.

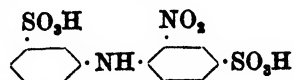
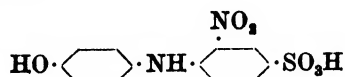
Anilid  $C_{12}H_{15}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Beim Erwärmen von 4-Chlor-3-nitrobenzolsulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 72) mit überschüssigem Anilin auf dem Wasserbade (P. F., B. 24, 3794). — Orangefarbene Nadelchen (aus Alkohol). F: 157°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton und Eisessig.

3-Nitro-4-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 2'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4')  $C_{13}H_{13}O_5N_2S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Das p-Toluidinsalz entsteht beim Kochen des p-Toluidinsalzes der 4-Chlor-3-nitrobenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XII, S. 899) mit p-Toluidin (BORSCHKE, FEISE, B. 40, 382). — Das p-Toluidinsalz gibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130—140° 2'-Nitro-4-methyl-diphenylamin (Bd. XII, S. 906). — p-Toluidinsalz  $C_7H_9N + C_{13}H_{13}O_5N_2S$ . Orangefarbene Nadeln.

2'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(4')  $C_{12}H_{10}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Aminophenol (Bd. XIII, S. 427) und dem Natriumsalz der 4-Chlor-3-nitrobenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat bei 140—150° (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 107996; C. 1900 I, 1056). — Liefert mit Schwefel und Schwefelnatrium bei 130—140° einen schwarzen Schwefelfarbstoff. — Natriumsalz. Braunrote Krystalle.

N,N'-Oxalyl-bis-[3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1)], N,N'-Bis-[2-nitro-4-sulfo-phenyl]-oxamid, 2,2'-Dinitro-oxanilid-disulfonsäure-(4,4')  $C_{14}H_{10}O_{12}N_6S_2 = HO_2S \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot CO \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Beim Behandeln von Oxanilid-disulfonsäure-(4,4') (S. 703) mit Salpeterschwefelsäure bei 40—50° (WÜLFING, D. R. P. 65212; Frl. 3, 44). — Gibt beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° unter Druck 2-Nitro-anilin. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Natronlauge, unlöslich in Sodälösung.

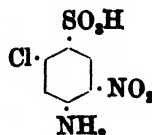
2'-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3,4')  $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man löst 4-Chlor-3-nitrobenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 72) und Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688) in Sodälösung und erhitzt unter Druck auf 140—145°



(Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 189939; *C.* 1907 II, 2010). — Gibt mit 4,4'-Bis-dimethyl-amino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Schwefelsäuremonohydrat 4,4'-Bis-dimethyl-amino-4-[2-nitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773). — Dinatriumsalz. Rote krystallwasserhaltige Prismen. Leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe.

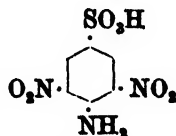
**$\alpha$ -Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(4,4')**  $C_{12}H_{10}O_6N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Durch Nitrierung der Diphenylamin-disulfonsäure-(4,4') (S. 704) (GNEHM, WERDENBERG, *Z. Ang.* 12, 1054). —  $K_2C_{12}H_8O_6N_2S_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser. Läßt sich durch Ferrosulfat und Barytwasser zu  $\alpha$ -Amino-diphenylamin-disulfonsäure-(4,4') (S. 718) reduzieren. —  $BaC_{12}H_8O_6N_2S_2 + 2H_2O$ . Orangerote Krystalle.

**6-Chlor-3-nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_3ClO_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4,6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) und wäbr. oder alkoh. Ammoniak (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 204574; *C.* 1909 I, 480). Aus 3-Chlor-acetanilid (Bd. XII, S. 604) durch Sulfurieren, nachfolgendes Nitrieren und Verseifen der erhaltenen Acetylverbindung der 5-Chlor-2-nitro-anilin-sulfonsäure-(4) (B. A. S. F., D. R. P. 206345; *C.* 1909 I, 964). — Bildet eine sehr wenig lösliche gelbliche Diazoverbindung (B. A. S. F., D. R. P. 206345). Geht bei längerem Erwärmen mit wäbr. Säuren auf dem Wasserbade in 5-Chlor-2-nitro-anilin (Bd. XII, S. 730) über (B. A. S. F., D. R. P. 206345). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 204574, 206463; *C.* 1909 I, 480, 1057. — Kaliumsalz. Goldgelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.



**6-Chlor-3-nitro-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)**  $C_{12}H_8ClO_5N_2S$   $= C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3Cl(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Kochen des Natriumsalzes der 4,6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) in wäbr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Anilin in Gegenwart von Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205358; *C.* 1909 I, 883). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. In heißem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser wenig löslich.

**3,5-Dinitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,6-Dinitro-anilin-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_3O_6N_4S$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Kaliumsalz entsteht bei der Einw. von Ammoniak auf die wäbr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) (ULLMANN, A. 366, 104). — Gibt beim Kochen mit Schwefelsäure 2,6-Dinitro-anilin (Bd. XII, S. 758). —  $KC_6H_3O_6N_4S$ . Gelbe Blättchen. Verpufft beim Erhitzen. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in siedendem Alkohol und Aceton.

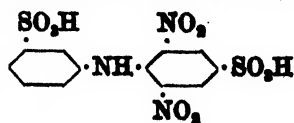


**3,5-Dinitro-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)**  $C_{12}H_8O_6N_4S = C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot SO_3H$ . B. Das Anilinsalz entsteht bei der Einw. von Anilin auf eine heiße wäbrige Lösung des Kaliumsalzes der 4-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) (ULLMANN, A. 366, 106). — Anilinsalz  $C_{12}H_7N + C_{12}H_8O_6N_4S$ . Orangefelbe Nadeln. Schmilzt gegen 252° unter Zersetzung. Schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol. Färbt sich beim Übergießen mit starker Lauge violett und löst sich dann beim Erwärmen orangefarben.

**Anilid**  $C_{12}H_{11}O_5N_4S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)_2 \cdot SO_3H$ . B. Aus 4-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1)-chlorid (Bd. XI, S. 80) in Benzol beim Kochen mit Anilin (ULLMANN, A. 366, 107). — Rote Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 200°. Leicht löslich in Benzol, schwer in heißem Alkohol und Äther. — Liefert beim Kochen mit verd. Natronlauge 2,6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4)-anilid (Bd. XII, S. 570).

**2',6'-Dinitro-2-oxy-di-phenylamin-sulfonsäure-(4')**  $C_{12}H_8O_6N_4S$ , Formel I. B. I. II. Durch Kondensation von 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) mit 4-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 200736; *C.* 1908 II, 839). — Gibt beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 4-Nitro-phenoxazin-sulfonsäure-(2) (Formel II) (Syst. No. 4333) (A.-G. f. A.; ULLMANN, A. 366, 108).

**2',6'-Dinitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3,4')**  $C_{12}H_8O_6N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Dikaliumsalz wird erhalten, wenn man 4-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Anilin-sulfonsäure-(3) in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat kocht und hierauf



mit Kaliumchlorid aussalzt (Bad. Anilin- u. Soda-f., D. R. P. 186989; *C.* 1907 II, 1670). — Gibt mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Schwefelsäuremonohydrat 4,4'-Bis-dimethylamino-4-[2,6-dinitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773). — Dikaliumsalz. Gelbe Nadelchen. In Wasser leicht löslich.

*Derivat der 4-Amino-benzol-thiosulfonsäure-(1).*

**4-Acetamino-benzol-thiosulfonsäure-(1)-[4-acetamino-phenyl]-ester, N-Acetyl-anilin-thiosulfonsäure-(4)-[4-acetamino-phenyl]-ester**  $C_6H_4O_2N_2S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3$ . Möglicherweise besitzen die Bd. XIII, S. 545 aufgeführten 4,4'-Bis-acetamino-diphenyl-disulfoxyde vom Schmelzpunkt 190° und vom Schmelzpunkt 233° diese Konstitution.

**Aminobenzolsulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie von 2-, 3- oder 4-Amino-benzol-sulfonsäure-(1) abzuleiten sind.**

**x-Methylbenzylamino-benzolsulfonsäure, Methylbenzylanilin-sulfonsäure-(x)**  $C_{14}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht neben anderen Produkten, wenn man Thionylchlorid auf Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) in Äther einwirken läßt, das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure löst und zu der Lösung überschüssige Natronlauge hinzufügt (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 558). —  $NaC_{14}H_{14}O_3NS + 3H_2O$ . Tafeln (aus Alkohol). Das wasserfreie Salz schmilzt bei 238°.

**x-Äthylbenzylamino-benzolsulfonsäure, Äthylbenzylanilin-sulfonsäure-(x)**  $C_{15}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht neben anderen Produkten, wenn man Thionylchlorid auf Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) in Äther einwirken läßt, das Reaktionsprodukt in verd. Salzsäure löst und zu der Lösung überschüssige Natronlauge hinzufügt (MICHAELIS, GODCHAUX, *B.* 23, 558). —  $NaC_{15}H_{16}O_3NS + 3H_2O$ . Das wasserfreie Salz schmilzt bei 222°.

**4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x)**  $C_{13}H_{13}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . Eine Verbindung  $C_{13}H_{13}O_3N_2S$ , der möglicherweise diese Konstitution zuzuschreiben ist, vgl. bei N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1932).

**Phosphorsäure-tetrakis-[x-sulfo-anilid]**  $C_{24}H_{20}O_{13}N_4S_4P = HO \cdot P(NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H)_4$ . B. Beim Erwärmen von Phosphorsäure-chlorid-tetraanilid (Bd. XII, S. 592) mit konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoff (GILPIN, *Am.* 19, 361). — Wasserhaltige Oktaeder. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol; leicht verwitternd. —  $Ba_3(C_{24}H_{20}O_{13}N_4S_4P)_2$ . Sehr leicht löslich. —  $Pb_2(C_{24}H_{20}O_{13}N_4S_4P)_2$ . Sehr leicht löslich.

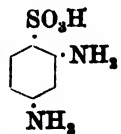
**3,4-Dichlor-2-amino- oder 4,5-Dichlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1), 5,6-Dichlor-anilin-sulfonsäure-(2 oder 3)**  $C_6H_3Cl_2O_2NS$ , Formel I oder II. B. Durch Reduktion der entsprechenden Dichlornitrobenzolsulfonsäure (Bd. XI, S. 74) mit verd. Essigsäure und Eisenpulver in der Hitze (Akt.-Ges. f. Anilin-f., D. R. P. 175022; *C.* 1906 II, 1536). — In 12,8 Tln. Wasser bei 16° löslich. — Natriumsalz. Tafeln. Auch in kaltem Wasser leicht löslich. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser. — Zinksalz. Leicht löslich in Wasser.

**2,5-Dibrom-x-amino-benzol-sulfonsäure-(1)**  $C_6H_3Br_2O_2NS = H_2N \cdot C_6H_3Br_2 \cdot SO_3H$ . B. Aus 2,5-Dibrom-x-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 76) durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure (BOERNS, *A.* 187, 362). — Nadeln oder Säulen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser. Zersetzt sich oberhalb 150°, ohne zu schmelzen. 100 g wäBr. Lösung halten bei 10,5° 0,620 g wasserfreie Säure. —  $KC_6H_3Br_2O_2NS$ . Tafeln. —  $Ba(C_6H_3Br_2O_2NS)_2 + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Alkohol. —  $Pb(C_6H_3Br_2O_2NS)_2 + 8H_2O$  (?).

**x-Nitro-x-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N,N-Dimethyl-x-nitro-anilin-sulfonsäure-(x)**  $C_8H_{10}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Beim Versetzen einer angesäuerten Lösung von — nicht näher beschriebener — Dimethylanilinsulfonsäure mit Natriumnitritlösung (MICHLER, WALDER, *B.* 14, 2176). — Gelbe Krystalle (aus Wasser). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 610. —  $Ca(C_8H_9O_3N_2S)_2$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_8H_9O_3N_2S)_2$ . Citronengelbe Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem.

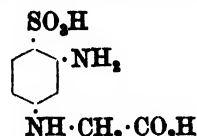
*Diaminoderivate der Benzolsulfonsäure.*

**2,4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1,3)-sulfonsäure-(4)**  $C_8H_8O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man gibt 1 Tl. salzsaures m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) zu 5 Tln. rauch. Schwefelsäure, die noch Krystalle von  $SO_3$  enthält, und erhitzt die Mischung nach Entfernung des Chlorwasserstoffs im geschlossenen Rohr mehrere Tage auf 170° (POST, HARDTUNG, *A.* 205, 107).

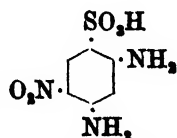


Bei der Reduktion von 2,4-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 78) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Eisenpulver und Essigsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 65240; *Frdl.* 3, 42). Aus 4-Nitro-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 685) mit Zinn und Salzsäure (P., HA., A. 205, 104). Aus 2-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 708) durch Reduktion (NIETZKI, HELBACH, B. 29, 2449). — Krystallisiert aus Wasser in einer monoklinen und in einer triklinen Form (LEVIN, J. 1892, 1010; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 337). Bräunt sich allmählich an der Luft (N., H.). — Leicht löslich in heißem Wasser, viel weniger in kaltem (E. E., H. E., D. R. P. 65240). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: E. E., H. E., D. R. P. 71160; *Frdl.* 3, 744. —  $Ca(C_6H_4O_2N_2S)_2 + 5\frac{1}{2} H_2O$ . Derbe Prismen (aus wäbr. Alkohol); sehr leicht löslich in Wasser (P., HA.). —  $Ba(C_6H_4O_2N_2S)_2 + 6 H_2O$ . Prismen (aus der mit Alkohol versetzten wäbr. Lösung). In Wasser sehr leicht löslich, weniger in wäbr. Alkohol (P., HA.).

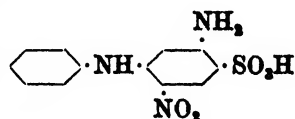
**2-Amino-4-[carboxymethyl-amino]-benzol-sulfonsäure-(1),**  
**3-Amino-phenylglycin-sulfonsäure-(4)**  $C_8H_{10}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen des Natriumsalzes der Phenylendiamin-(1,3)-sulfonsäure-(4) und von Chloressigsäure in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 113941; C. 1900 II, 832). — Blättchen (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die neutralen Salze sind in Wasser leicht löslich. — Mit 4-Nitro-benzol-diazoniumchlorid entsteht ein mit roter Farbe löslicher Farbstoff.



**5-Nitro-2,4-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 6-Nitro-phenylen-**  
**diamin-(1,3)-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_7O_4N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Kaliumsalz der 4,6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) durch wäbr. Ammoniak bei 150–160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120345; C. 1901 I, 1127). — Gelbliche Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser, sehr wenig in verd. Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 120345). Durch Kombination mit den Diazoverbindungen aus Dehydrothio-p-toluidin-sulfonsäure (Syst. No. 4390), Primulin (vgl. Bd. XII, S. 884) usw. entstehen wasserlösliche substantive Baumwollfarbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 113891; C. 1900 II, 752). Verwendung zur Darstellung gelber, zur Farblackbereitung geeigneter Monoazofarbstoffe: B. A. S. F., D. R. P. 161277; C. 1905 II, 187. — Kaliumsalz. Rötlichgelbe Nadeln (B. A. S. F., D. R. P. 120345). — Bleisalz. Chromgelbe Nadeln (B. A. S. F., D. R. P. 120345).

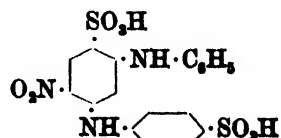


**5-Nitro-2-amino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1),**  
**6-Nitro-3-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4)**  
 $C_{12}H_{11}O_4N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Natrium-salz der 5-Chlor-2-nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 710) und Ammoniak bei 150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205358; C. 1909 I, 883). — Natriumsalz. Gelbe Blättchen (aus Wasser).

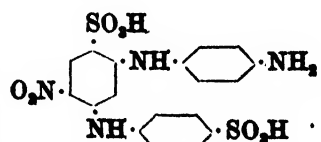


**5-Nitro-2,4-dianilino-benzol-sulfonsäure-(1), N,N'-Diphenyl-6-nitro-phenylen-**  
**diamin-(1,3)-sulfonsäure-(4)**  $C_{18}H_{15}O_4N_3S = (C_6H_5 \cdot NH) \cdot C_6H_4(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Aus dem Natriumsalz der 4,6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74), gelöst in Wasser, und Anilin in Gegenwart von Kreide bei 120–150° (B. A. S. F., D. R. P. 205358; C. 1909 I, 883). — Natriumsalz. Krystallinisch.

**5-Nitro-2-anilino-4-[4-sulfo-anilino]-benzol-sulfon-**  
**säure-(1), N<sup>2</sup>-Phenyl-N<sup>1</sup>-[4-sulfo-phenyl]-6-nitro-phenylen-**  
**diamin-(1,3)-sulfonsäure-(4)**  $C_{16}H_{11}O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kocht die Natriumsalze von 4,6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 74) und von Sulfanilsäure in Gegenwart von Soda in wäbr. Lösung am Rückflußkühler; die hierbei erhaltenen gelben Krystalle erhitzt man in konzentrierter wäbriger Lösung mit Anilin unter Zusatz eines säurebindenden Mittels (Soda, Kreide usw.) im Autoklaven bei 140–150° (B. A. S. F., D. R. P. 212472; C. 1909 II, 772). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle (aus wenig heißem Wasser). Leicht löslich in Wasser. — Kaliumsalz. Nadelchen (aus heißem Wasser). Schwerer löslich als das Natriumsalz.

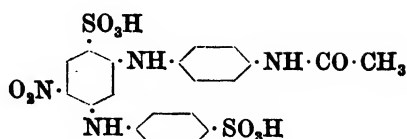


**5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-3-[4-amino-anilino]-**  
**benzol-sulfonsäure-(1), N<sup>1</sup>-[4-Sulfo-phenyl]-N<sup>3</sup>-[4-amino-**  
**phenyl]-6-nitro-phenyldiamin-(1,3)-sulfonsäure-(4)**  
 $C_{18}H_{15}O_5N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kocht die Natriumsalze der 4,6-Dichlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und der Sulfanilsäure in Gegenwart von Soda in wäbr. Lösung am Rückflußkühler; die hierbei erhaltenen gelben Krystalle kocht man in konzentrierter wäbriger Lösung mit p-Phenyldiamin unter Zusatz von Soda am Rückflußkühler (B. A. S. F., D. R. P. 212472; C. 1909 II, 772). — Kaliumsalz. Rotbraune Krystalle.



**5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-acetamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), N<sup>1</sup>-[4-Sulfo-phenyl]-N<sup>3</sup>-[4-acetamino-phenyl]-6-nitro-phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(4)**

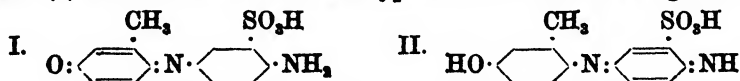
$C_{20}H_{19}O_6N_4S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Acetylierung von 5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-amino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 712) mit Essigsäureanhydrid (B. A. S. F., D. R. P. 212472; C. 1909 II, 772). — Kaliumsalz. Rote Nadeln (aus Wasser).



**2.5-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_5O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man läßt zu einer

Lösung von salzsaurem p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in sehr verd. Essigsäure eine Kaliumdichromatlösung fließen und gibt dann sofort eine Lösung von Natriumsulfid hinzu (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64908; *Frdl.* 3, 40) oder man schüttelt p-Phenylendiamin mit Bleidioxypaste, filtriert und gießt das Chinondiimid haltende Filtrat in eine mit Eisessig angesäuerte Natriumsulfidlösung (E. ER., B. 37, 2912). Beim Versetzen von mit wenig Wasser zu einem Brei verriebenen Chinondichloridiimid (Bd. VII, S. 621) mit Natriumsulfidlösung (E. ER., H. ER., D. R. P. 64908). Beim Erhitzen von 2.5-Dichlor-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 55) mit wäbr. Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Kupferchlorid (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 202564; C. 1908 II, 1306). Beim Erhitzen von 5-Chlor-2-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 683) (A.-G. f. A., D. R. P. 202565; C. 1908 II, 1307) oder von 6-Chlor-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 691) (A.-G. f. A., D. R. P. 204972; C. 1909 I, 475) mit Ammoniak unter Druck in Gegenwart von Kupfersalzen. Bei der Reduktion von 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 695) mit Zinnchlorür und Salzsäure (EGGER, B. 22, 848). Bei der Spaltung von 4-Amino-azobenzol-disulfonsäure-(3.4') (Syst. No. 2187) mit Zinnchlorür und Salzsäure (EG.). — Blätter (aus heißem Wasser) mit 2 H<sub>2</sub>O (E. ER., B. 37, 2912; E. ER., H. ER., D. R. P. 64908); wasserfreie Nadeln (aus mit wenig Schwefelsäure angesäuertem Wasser) (EG.). Ziemlich löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol, Äther und Benzol (EG.). — Läßt sich mit Phenolen in alkal. Lösung durch Alkalihypochlorit oder andere Oxydationsmittel bei niedriger Temperatur zu Indophenolsulfonsäuren oxydieren, welche zur Darstellung von Schweißfarbstoffen verwendet werden können (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 171028; C. 1906 II, 477). Gibt in sodaalkalischer Lösung mit Benzoylchlorid N<sup>4</sup>-Benzoyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210471; C. 1909 II, 242). Reagiert mit Phosgen unter Bildung von 4.4'-Diamino-carbanilid-disulfonsäure-(3.3') (BAYER & Co., D. R. P. 140613; C. 1903 I, 1009). Kondensiert sich mit 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) zu 4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3') (S. 716) (CASSELLA & Co., D. R. P. 116351; C. 1901 I, 73). Verwendung zum Färben von Haaren: A.-G. f. A., D. R. P. 179881; C. 1907 I, 913. —  $NaC_6H_4O_3N_2S + 4H_2O$ . Kompakte Krystalle (aus konzentrierter wäbriger Lösung). Leicht löslich (E. ER., H. ER., D. R. P. 64908).

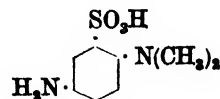
Indophenol  $C_{13}H_{11}O_4N_2S$ , Formel I oder II. B. Durch Oxydation von Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) und m-Kresol mit Alkalihypochlorit in alkal. Lösung bei Temperaturen



bis + 5° (Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 171028; C. 1906 II, 477). — Schwarzbraunes Pulver. Löslich in Wasser mit blauvioletter Farbe, in Natronlauge mit blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure mit gelblichgrüner Farbe.

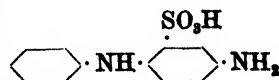
**5-Amino-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N<sup>1</sup>.N<sup>1</sup>-Di-**

**methyl-phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{15}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Nitro-2-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 686) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 124907; C. 1901 II, 1103). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser. Mit Eisenchlorid erfolgt Rotfärbung. — Durch gemeinsame Oxydation mit Dimethylanilin in Gegenwart von Natriumthiosulfat entsteht ein blauer Farbstoff.



**5-Amino-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Amino-**

**diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{13}H_{13}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitroso-diphenylamin (Chinon-anil-oxim, Bd. XII, S. 207) durch Kochen mit Natriumsulfid und Natronlauge, Ansäuern der Lösung und Kochen (FRÄNKEL, SRIRO, D. R. P. 77536; *Frdl.* 4, 87). Aus 4-Nitrodiphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 686) durch Behandlung des Bariumsalzes mit Ferrosulfat und Barytwasser (P. FISCHER, B. 24, 3800), durch Reduktion mit Eisenpulver und Salzsäure

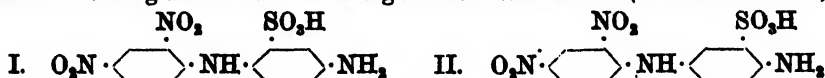




oder durch Behandlung des Natriumsalzes in wäſſr. Lösung mit Zinkstaub (ULLMANN, DAHMEN, B. 41, 3748; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 198137; C. 1908 I, 1864). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser (U., D.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,12) in Gegenwart von etwas Zinnchlorür (U., D.) oder beim Erwärmen mit 60%iger Schwefelsäure auf dem Wasserbade (U., D. R. P. 193351; C. 1908 I, 429) in 4-Amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 76) über. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; *Frdl.* 5, 514. —  $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + H_2O$ . Blättchen (P. Fr.).

**Anilid**  $C_{12}H_{11}O_3N_2S = (C_6H_5 \cdot HN)(H_2N)C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2)-anilid (S. 686) mit alkoh. Ammoniumsulfid im geschlossenen Rohr bei 120–130° (P. FISCHER, B. 24, 3800). — Blättchen (aus Alkohol). F: 171°. — Hydrochlorid. Nadeln. Schwärzt sich gegen 200° und schmilzt bei 215° unter Zersetzung.

**5 oder 2-Amino-2 oder 5-[2,4-dinitro-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 2',4'-Dinitro-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2 oder 3)**  $C_{12}H_{10}O_5N_4S$ , Formel I oder II. B. Aus Phenylendiamin-(1,4)-sulfonsäure-(2) und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in Gegenwart von Acetaten in wäſſrig-alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade (Höchstes Farb., D. R. P.



109353; C. 1900 II, 297). — Fällt aus der Lösung des Natriumsalzes auf Säurezusatz als citronengelbes Pulver aus. — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien auf 140–180° einen blauschwarzen Baumwollfarbstoff. — Natriumsalz. Karmoisinrote Blättchen (aus Wasser).

**5-Amino-2-o-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Amino-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2')**  $C_{12}H_{14}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Nitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (S. 686) durch Behandlung des Natriumsalzes mit Zinkstaub in wäſſr. Lösung (ULLMANN, DAHMEN, B. 41, 3750; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; C. 1899 I, 954; BAYER & Co., D. R. P. 198137; C. 1908 I, 1864). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; färbt sich an der Luft grau (U., D.). — Geht beim Erhitzen mit Salzsäure (D: 1,12) in Gegenwart von etwas Zinnchlorür (U., D.) oder mit Schwefelsäure (D: 1,5) (U., D. R. P. 193351; C. 1908 I, 429) in 4'-Amino-2-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 80) über. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co.; A.-G. f. A.

**5-Amino-2-p-toluidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Amino-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2')**  $C_{12}H_{14}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Nitro-4-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2') bei Reduktion des Natriumsalzes in wäſſr. Lösung mit Zinkstaub (ULLMANN, DAHMEN, B. 41, 3752; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 101274; C. 1899 I, 954). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser; färbt sich beim Aufbewahren bläulich (U., D.). — Geht beim Kochen mit Salzsäure (D: 1,12) in Gegenwart von etwas Zinnchlorür in 4'-Amino-4-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 82) über (U., D.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A. —  $NaC_{12}H_{13}O_3N_2S$ . Blättchen (U., D.).

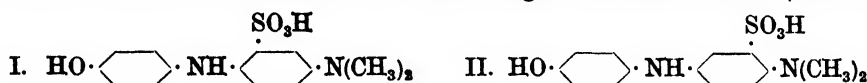
**5-Amino-2-o-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 2'-Methoxy-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2')**  $C_{12}H_{13}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des Kaliumsalzes der 4'-Nitro-2-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2') (S. 686) mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak (ULLMANN, JÜNGEL, B. 42, 1063). — Fast farblose Nadeln (aus heißem Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser. Färbt sich an der Luft schwach blau. — Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure entsteht 2-Methoxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 381).

**5-Amino-2-[4-oxy-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Oxy-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{11}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 687) durch Behandlung des Natriumsalzes in wäſſr. Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak (ULLMANN, JÜNGEL, B. 42, 1078) oder durch Reduktion mit Eisen (Höchstes Farb., D. R. P. 109352, 111891; C. 1900 II, 296, 650). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Eisessig und Alkohol; die Lösung in verd. Natronlauge färbt sich an der Luft blau; die wäſſr. Lösung färbt sich mit Eisenchlorid erst rotbraun, dann violett (U., J.). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 150° (Höchstes

Farbw., D. R. P. 112180; C. 1900 II, 701) oder beim Erwärmen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad oder beim Erhitzen mit konz. Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinnchlorür am Rückflußkühler (U., J.; vgl. U., D. R. P. 193351; C. 1908 I, 429) 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 500). Gibt beim Erhitzen mit Natron auf 190° 2,4'-Dioxy-4-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 554) (H. F., D. R. P. 111891). Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkalien entsteht die Leukoverbindung eines blauen Farbstoffs (H. F., D. R. P. 109352).

**5-Amino-2-p-anisidino-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Methoxy-4-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-4'-methoxy-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 687) durch Behandlung des Calciumsalzes in siedender wäßriger Lösung mit Zinkstaub in Gegenwart von Salmiak (ULLMANN, JÜNGEL, B. 42, 1081). — Fast farblose Nadeln (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit Eisenchlorid in wäßr. Lösung Blaufärbung. — Beim Erwärmen mit 20%iger Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinnchlorür entsteht 4-Methoxy-4'-amino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 503).

**5 oder 2-Dimethylamino-2 oder 5-[4-oxy-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4'-Oxy-4-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2 oder 3)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , Formel I oder II. B. Aus Phenolblau (Bd. XIII, S. 88) durch Behandlung mit neutralen Sulfiten (GEIGY & Co.,

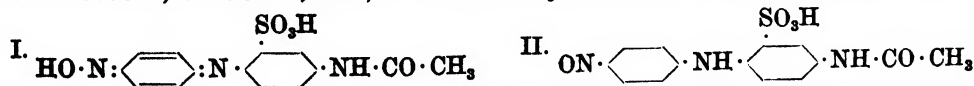


D. R. P. 129024; C. 1902 I, 549). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 129325, 135410; C. 1902 I, 690; II, 1233.

**5-Amino-2-[4-oxy-3-methyl-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Oxy-4'-amino-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Nitro-4-oxy-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 687) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 113516; *Frdl.* 6, 650; C. 1900 II, 796). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser (H. F., D. R. P. 113516). — Gibt beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium einen schwarzen Schwefelfarbstoff (H. F., D. R. P. 113516). Liefert beim Kochen mit 60%iger Schwefelsäure 4-Oxy-4'-amino-3-methyl-diphenylamin (Bd. XIII, S. 577) (H. F., D. R. P. 117891; C. 1901 I, 549).

**2-Anilino-5-acetamino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kocht das Natriumsalz der 4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 713) mit Eisessig (CASSELLA & Co., D. R. P. 176046; C. 1906 II, 1788; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 186598; C. 1907 II, 1716). — Verwendung zur Darstellung von Safraninsulfonsäure: A.-G. f. A.

**Chinon-[2-sulfo-4-acetamino-anil]-oxim bzw. 4'-Nitroso-4-acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}_2\text{S}$ , Formel I bzw. II. B. Man behandelt 4-Acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2) in alkoh. Salzsäure mit Natriumnitrit bei 0° (CASSELLA & Co., D. R. P. 176046; C. 1906 II, 1788). — Braunes kristallinisches Pulver. Löslich in Alkohol;



schwer löslich in Wasser oder verd. Säuren mit gelber Farbe; die Alkalisalze werden aus konz. Lösung als in Wasser und Alkohol leicht lösliche braune Krystalle erhalten (C. & Co., D. R. P. 176046). — Gibt mit N,N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1,3)-disulfonsäure-(6,8) und ähnlichen Verbindungen blaue Wollfarbstoffe (C. & Co., D. R. P. 185986; C. 1907 II, 865).

**2-Amino-5-benzamino-benzol-sulfonsäure-(1), N<sup>4</sup>-Benzoyl-phenylendiamin-(1,4)-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Phenylendiamin-(1,4)-sulfonsäure-(2) in sodaalkalischer Lösung und Benzoylchlorid (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 210471; C. 1909 II, 242). — Schwer löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 210471). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 210471, 215859; C. 1909 II, 242, 1951.

**N<sup>6</sup>.N<sup>6</sup> - Carbonyl - bis - [2.5 - diamino - benzol - sulfonsäure-(1)], N.N'-Bis - [3-sulfo-4-amino-phenyl] - harnstoff,**  
**4.4'-Diamino-carbanilid-disulfonsäure-(3.3')**  $C_{12}H_{14}O_7N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt 6-Nitro-3-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 695) in sodaalkalischer Lösung mit Phosgen und reduziert das Kondensationsprodukt mit Eisen und Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 140613; C. 1903 I, 1009). Man läßt Phosgen auf Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) unter zeitweiser Neutralisation der freierwerdenden Salzsäure einwirken (B. & Co., D. R. P. 140613). — Farblose Nadeln. Schwer löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 140613). — Gibt mit Natriumnitrit in saurer Suspension eine unlösliche gelbe Tetrazoverbindung (B. & Co., D. R. P. 140613). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 129388; C. 1902 I, 1083.

**4' - Amino - diphenylamin - carbonsäure - (2) - sulfonsäure-(2')**  $C_{12}H_{13}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4'-Nitro-diphenylamin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(2') (S. 687) (ULLMANN, D. R. P. 193351; C. 1908 I, 429). — Fast farblose Krystalle. Leicht löslich in Alkalien; färbt sich an der Luft schwach blau.

**4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2')**  $C_{12}H_{13}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Nitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(2') (S. 687) durch Reduktion (Höchstes Farbw., D. R. P. 114269; C. 1900 II, 931; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 122288; C. 1901 II, 250). — Gibt beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 150° unter Druck 4-Oxy-4'-amino-diphenylamin-carbonsäure-(3) (S. 585) (H. F.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A.

**4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3')**  $C_{12}H_{11}O_3N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Phenylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) und 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 73) beim Erhitzen der Natriumsalze in wäbr. Lösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 116351; C. 1901 I, 73). — Diazotierbar. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co.

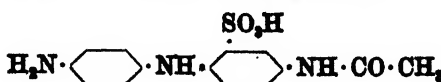
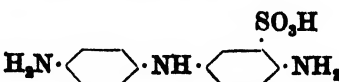
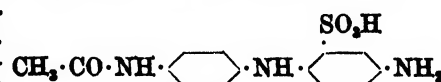
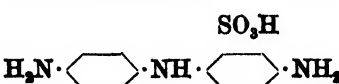
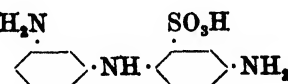
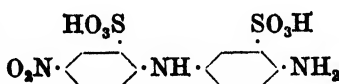
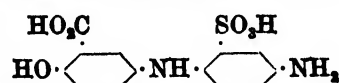
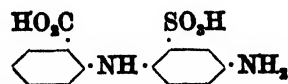
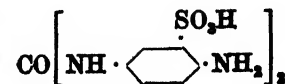
**4.3'-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{13}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) und Reduktion des Kondensationsproduktes (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 164504; C. 1905 II, 1647). — Verwendung zum Färben von Leder: A.-G. f. A.

**4.4' - Diamino - diphenylamin - sulfonsäure - (2)**  $C_{12}H_{13}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von Salzen der 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Reduktion des Produktes mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 86250; *Frdl.* 4, 88). — Krystalle (aus Wasser). — Gibt mit N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) unter der Einw. oxydierender Mittel einen grünlichblauen Wollfarbstoff (CASSELLA & Co., D. R. P. 184661; C. 1907 II, 866).

**4-Amino-4'-acetamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_{15}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) mit N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) oder durch Acetylierung des Kondensationsproduktes aus 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) und p-Phenylendiamin und Reduktion der erststandenen Nitroverbindung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 186597; C. 1907 II, 1716). — Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen der Safraninreihe: A.-G. f. A. Überführung in einen Farbstoff durch Kondensation mit N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) unter Einw. oxydierender Agenzien: CASSELLA & Co., D. R. P. 184661; C. 1907 II, 866.

**4.4' - Diamino - diphenylamin - sulfonsäure - (3)**  $C_{12}H_{13}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.4'-Diamino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3') (S. 717) durch Kochen mit verd. Säuren (Höchstes Farbw., D. R. P. 119009; C. 1901 I, 768). — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser. Tetrazotierbar.

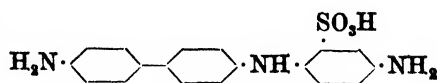
**4' - Amino - 4 - acetamino - diphenylamin - sulfonsäure-(3)**  $C_{14}H_{15}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Überführung in einen Farbstoff durch Kondensation mit N.N'-Diphenyl-naphthylendi-



amin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) unter der Einw. oxydierender Agenzien: CASSELLA & Co., D. R. P. 184661; C. 1907 II, 866.

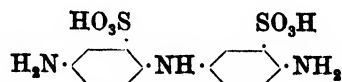
**N-[3-Sulfo-4-amino-phenyl]-benzidin**

$C_{15}H_{11}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man läßt Benzidin (Bd. XIII, S. 214) auf 6-Chlor-3-nitro-benzol-sulfonsäure-(1) einwirken und reduziert das erhaltene Produkt (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 97105; *Frdl.* 4, 982). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A.

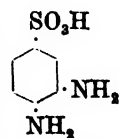


**4.4'-Diamino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3')**

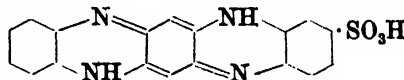
$C_{15}H_{11}O_3N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-4'-amino-diphenylamin-disulfonsäure-(2.3') (S. 716) durch Reduktion (Höchstes Farbwerk, D. R. P. 119009; C. 1901 I, 768). — Gibt beim Kochen mit verd. Säuren 4.4'-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (S. 716).



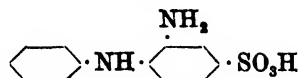
**3.4-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4)**  $C_8H_6O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von salzsaurem o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 7) mit  $7\frac{1}{2}$  Tln. rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (Post, HARDTUNG, A. 205, 100). Bei der Reduktion von 3-Nitro-4-amino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 708) mit Zinn und Salzsäure (P., H.) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, LERCH, B. 21, 3221). Aus



2.2'-Dinitro-azobenzol-disulfonsäure-(4.4') (Syst. No. 2152) durch Zinn und Salzsäure (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 330, 8, 23). — Nadelchen. Färbt sich an der Luft blau oder grün (Z., K.). Schmilzt nicht unzersetzt; ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (P., H.). Die wäbr. Lösung wird durch Eisenchlorid rotbraun gefärbt (N., L.). — Erhitzt man das Hydrochlorid der Phenylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4) mit salzsaurem 2.3-Diamino-phenazin (Syst. No. 3745) und etwas Wasser im geschlossenen Rohr auf 150—160° so erhält man die Fluorindin-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4174) (ULLMANN, MAUTHNER, B. 36, 4034). — Natriumsalz. Krystallisiert mit 1  $H_2O$  (N., L.). —  $Ca(C_8H_4O_3N_3S)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (P., H.). —  $Ba(C_8H_4O_3N_3S)_2 + 5\frac{1}{2} H_2O$ . Vierseitige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (P., H.). — Hydrochlorid. Nadeln. Wird durch Wasser dissoziiert (N., L.)

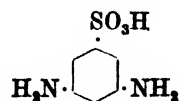


**3-Amino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4)**  $C_{15}H_{11}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 709) durch Behandlung des Bariumsalzes mit Ferrosulfat und Barytwasser (P. FISCHER, B. 24, 3794). — Undeutlich krystallinischer Niederschlag. Gibt mit Eisenchlorid eine violettrote Färbung (P. F.). Verwendung zur Darstellung von Rosindulin-Farbstoffen durch Kondensation mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-imid-(4) (Bd. VIII, S. 302) oder mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (Bd. XII, S. 223): Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 79053, 85757; *Frdl.* 4, 439, 442. Auch durch gemeinsame Oxydation mit  $\alpha$ -Naphthylamin (oder Derivaten desselben) entstehen Rosinduline (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86943; *Frdl.* 4, 443). —  $Ba(C_{15}H_{11}O_3N_3S)_2 + 2 H_2O$ . Nadelchen (P. F.).



**Anilid**  $C_{15}H_{11}O_3N_3S$  =  $(C_6H_5 \cdot HN)(H_2N)C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Aus 2-Nitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4)-anilid (S. 709) mit alkoh. Ammoniumsulfid im Druckrohr bei 120—130° (P. FISCHER, B. 24, 3795). — Nadeln (aus Alkohol). F: 157°. — Hydrochlorid. Nadeln. F: 181—182° (Zers.).

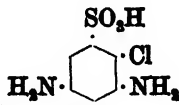
**3.5-Diamino-benzol-sulfonsäure-(1), Phenylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(6)**  $C_8H_6O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. JACKSON, EARLE, Am. 29, 216. — B. Aus 3.5-Dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (3d. XI, S. 79) durch Behandeln der ammoniakalischen Lösung



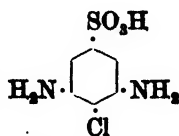
mit Schwefelwasserstoff, Eindampfen der Lösung und Fällen mit Essigsäure oder durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (SACHSE, A. 188, 148). — Krystallisiert mit  $1\frac{1}{2} H_2O$  aus heißer wäbriger Lösung bei sehr langsamem Erkalten in Tafeln, bei schnellerer Abscheidung in Säulen (S.). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen (S.). 100 g wäbr. Lösung halten bei 10° 0,990 g wasserfreie Säure; leicht löslich in heißem Wasser, kaum in Alkohol und Äther (S.). Elektrolytische Dissoziationskonstante k bei 25°:  $5 \times 10^{-5}$  (OSTWALD, Ph. Ch. 3, 407). Reagiert in wäbr. Lösung stark sauer, gibt aber mit Basen schlecht charakterisierte Verbindungen (S.). Vereinigt sich leicht mit Mineralsäuren (S.). — Geht bei Behandlung

mit nitrosen Gasen in siedender Bromwasserstoffsäure in 3.5-Dibrom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 60) über (S.). —  $C_6H_4O_2N_2S + HCl$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (S.). —  $C_6H_4O_2N_2S + HBr$ . Säulen oder Nadeln (S.). —  $C_6H_4O_2N_2S + H_2SO_4 + \frac{1}{2}H_2O$ . Vierseitige Prismen (S.). —  $2C_6H_4O_2N_2S + H_2SO_4 + H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (S.). —  $C_6H_4O_2N_2S + HCl + SnCl_2$ . Nadeln (S.).

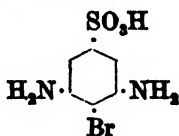
**2-Chlor-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 4-Chlor-phenylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156828; C. 1905 I, 490). — Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in verd. Alkalien und in Natriumacetatlösung. — Liefert eine gelbe Tetrazoverbindung, die zur Darstellung nachchromierbarer Disazofarbstoffe dienen kann.



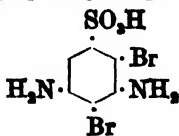
**4-Chlor-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-phenylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) durch Reduktion mit Zinn und Salzsäure (B. A. S. F., D. R. P. 150373; C. 1904 I, 1044). — Nadeln (aus heißem Wasser) anscheinend mit 1  $H_2O$ . Fast unlöslich in kaltem Wasser, ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 150373). — Bei der Kuppelung der Tetrazoverbindung mit  $\beta$ -Naphthol und anderen Farbstoffkomponenten in Gegenwart von Alkali wird zugleich das Chlor durch Hydroxyl ersetzt (B. A. S. F., D. R. P. 150373). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen durch Kuppelung mit Diazoverbindungen: B. A. S. F., D. R. P. 165502; C. 1906 I, 109.



**4-Brom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2-Brom-phenylen-diamin-(1.3)-sulfonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2N_2BrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2.4.6-Tribrom-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 80) durch Behandlung mit Zinnchlorür, neben etwas 2.4-Dibrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1) und etwas 2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1) (BISSELMANN, A. 191, 244). — Nadeln (aus Wasser), die bei raschem Ausscheiden wasserfrei sind, bei langsamer Krystallisation 1  $H_2O$  enthalten. Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. 100 g wäfr. Lösung von 20° halten 0,4611 g wasserfreie Säure. Unlöslich in starkem Alkohol. Verbindet sich nicht mit Säuren. — Auf Zusatz von Bromwasser entsteht 2.4-Dibrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), neben anderen Produkten; ein großer Überschuß von Brom bewirkt Bildung von Bromanil (Bd. VII, S. 642). Geht beim Erhitzen mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure in Gegenwart von absol. Alkohol unter Druck in 4-Brom-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 57) über. —  $Ba(C_6H_4O_2N_2BrS)_2 + H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.



**2.4-Dibrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4-Dibrom-phenyldiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2N_2Br_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. s. im vorangehenden Artikel. — Tafeln mit 1  $H_2O$ . Äußerst schwer löslich; zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (B., A. 191, 244).



**2.4.6-Tribrom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1), 2.4.6-Tribrom-phenyldiamin-(1.3)-sulfonsäure-(5)**  $C_6H_4O_2N_2Br_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. s. im Artikel 4-Brom-3.5-diamino-benzol-sulfonsäure-(1). —  $Ba(C_6H_4O_2N_2Br_3S)_2 + \frac{1}{2}H_2O$ . Braune Warzen (B., A. 191, 244).



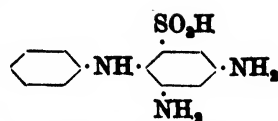
**x-Amino-x-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-phenylen-diamin-sulfonsäure**  $C_6H_4O_2N_2S = [(CH_3)_2N](H_2N)C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Beim Behandeln von x-Nitro-x-dimethylamino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 711) mit Zinn und Salzsäure (MICHELER, WALDER, B. 14, 2176). — Große Rhomboeder. Leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol. —  $Ca(C_6H_4O_2N_2S)_2$  (bei 130°). Blättchen. —  $Ba(C_6H_4O_2N_2S)_2$  (bei 130°). Silberweiße Schüppchen.

**4-Amino-diphenylamin-sulfonsäure-(x)**  $C_{12}H_{10}O_2N_2S = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot SO_3H$ . Verbindungen, die möglicherweise eine derartige Konstitution besitzen, s. Bd. XIII, S. 78, sowie bei N-Phenyl-N-[4-nitroso-phenyl]-hydroxylamin (Syst. No. 1932).

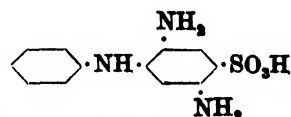
**x-Amino-diphenylamin-disulfonsäure-(4.4')**  $C_{12}H_{10}O_2N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4(SO_3H) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Durch Reduktion von x-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(4.4') (S. 710) mit Ferrosulfat und Barytwasser (GNEHM, WERDENBERG, Z. Ang. 12, 1054). —  $BaC_{12}H_{10}O_2N_2S_2$ .

*Triaminoderivate der Benzolsulfonsäure.*

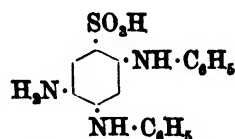
**3,5-Diamino-2-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 4,6-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(2)**  $C_{15}H_{13}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Anilin durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Natriumacetat und reduziert die entstandene 4,6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(2) (S. 688) mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; C. 1905 II, 1520). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind.



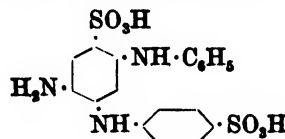
**2,5-Diamino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,5-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(4)**  $C_{15}H_{13}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-3-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 712) durch Reduktion mit Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205358, 212472; C. 1909 I, 883; II, 772). — Farblose Blättchen. Schwer löslich in Wasser; löslich in starken Säuren und in Alkalien; die alkal. Lösungen färben sich an der Luft violett, die sauren Lösungen werden durch Oxydationsmittel blau (B. A. S. F., D. R. P. 205358). Läßt sich mit 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-[4-sulfo-anil]- (4) (S. 701) zu einem Safraninfarbstoff kondensieren (B. A. S. F., D. R. P. 205358). Auch bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine (B. A. S. F., D. R. P. 212472).



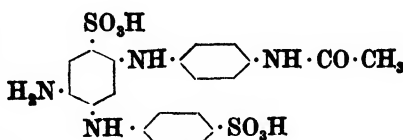
**5-Amino-2,4-dianilino-benzol-sulfonsäure-(1)**  $C_{18}H_{17}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2,4-dianilino-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 712) durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 205358, 212472; C. 1909 I, 883; II, 772). — Weißes Pulver. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in heißem Wasser; fast unlöslich in verd. Säuren, leicht löslich in Alkalien (B. A. S. F., D. R. P. 205358). — Gibt mit 2-Oxy-naphthochinon-(1,4)-[4-sulfo-anil]- (4) (S. 701) und analogen Verbindungen Safraninfarbstoffe (B. A. S. F., D. R. P. 205358). Auch bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine (B. A. S. F., D. R. P. 212472).



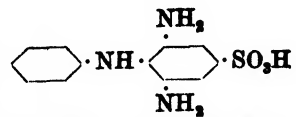
**5-Amino-2-anilino-4-[4-sulfo-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1)**  $C_{18}H_{17}O_4N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Nitro-2-anilino-4-[4-sulfo-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 712) mit Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 212472; C. 1909 II, 772). — Bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine. — Kaliumsalz. Kristalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.



**5-Amino-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-acetamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1)**  $C_{20}H_{20}O_4N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 5-Nitro-4-[4-sulfo-anilino]-2-[4-acetamino-anilino]-benzol-sulfonsäure-(1) (S. 713) mit Eisen oder Zinkstaub und Essigsäure (B. A. S. F., D. R. P. 212472; C. 1909 II, 772). — Farblose Nadeln (aus Wasser). — Bei gemeinsamer Oxydation mit aromatischen Aminen entstehen Safranine.



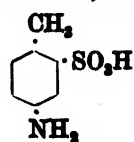
**3,5-Diamino-4-anilino-benzol-sulfonsäure-(1), 2,6-Diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(4)**  $C_{15}H_{13}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kondensiert 4-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Anilin durch Kochen mit Wasser in Gegenwart von Natriumacetat und reduziert die entstandene 2,6-Dinitro-diphenylamin-sulfonsäure-(4) (S. 710) mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; C. 1905 II, 1520). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I. — Natriumsalz. Blättchen. Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Wasser.


**2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_7H_7O_3S$ .**

1. *Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(2)*  $C_7H_7O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 83).



**4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)** (von JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1216 und JA., *B.* 21, 1804, 2188 p-Toluidin-o-sulfonsäure, von CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 83 p-Toluidin-m-sulfonsäure, von ZINCKE, *A.* 339, 202 p-Toluidin-6-sulfonsäure genannt)  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) entsteht als Hauptprodukt, wenn man schwefelsaures p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) mit rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt unterhalb 0° behandelt (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 82), oder wenn man auf p-Toluidin die 2,5-fache Menge einer 14% Anhydrid enthaltenden rauchenden Schwefelsäure bei 180° einwirken läßt (JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1216). Erhitzt man p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale einige Zeit auf ca. 180°, so erhält man 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 782) in vorherrschender Menge, neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 723); erhitzt man nur solange, bis der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar wird, so erhält man 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) nur in geringer Menge, während 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) reichlich gebildet wird (v. PRECHMANN, *A.* 173, 195; vgl. MALYSCHEW, *Z.* 1869, 214; BUFF, *B.* 3, 796). Zur Trennung der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) von der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) können die Kaliumsalze dienen [das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ist in kalter Kalilauge äußerst leicht löslich, das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) unlöslich] (SCHNEIDER, *Am.* 8, 274) oder die Bleisalze [das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) ist in Wasser sehr leicht löslich, das Salz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) ziemlich schwer löslich] (v. P.). Die Trennung der beiden Säuren kann auch durch Alkohol erfolgen, in dem 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) fast unlöslich, 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) leicht löslich ist (BUFF; v. P.). Trennung der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5): v. P., *A.* 173, 197. Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941) mit konz. Schwefelsäure auf ca. 150–160° entstehen 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] 19, 22). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die ammoniakalische Lösung der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) (BEILSTEIN, KUEHLBERG, *A.* 155, 11; JENSSEN, *A.* 172, 233). Aus 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) beim Kochen mit Zinkstaub und Kalilauge neben 4,4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2153) (NEALE, *A.* 203, 80, 82). Man mischt 5 Tle. Kaliumsalz der 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) mit 6 Tln. Zinn und 30 Tln. konz. Salzsäure, filtriert nach beendeter Reduktion das ausgeschiedene Salz ab, zerlegt es durch Soda und fällt die filtrierte Lösung durch Salzsäure (BRACKETT, HAYES, *Am.* 9, 400). Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 180–200°, neben 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (v. P.).



Krystalle mit 1  $H_2O$  (MALYSCHEW). Monoklin prismatisch (v. ZEPHAROVICH, *B.* 21, 1803, 2188; *Z. Kr.* 15, 220; WEIBULL, *Z. Kr.* 15, 254; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 4, 414). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure nicht (JENSSEN). Zersetzt sich bei sehr hoher Temperatur, ohne vorher zu schmelzen (JENSSEN). 100 g wäBr. Lösung enthalten bei 20° 0,45 g wasserhaltige Säure (JENSSEN; JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1216). Unlöslich in Alkohol (JENSSEN). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $4,08 \times 10^{-5}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 616). Eisenchlorid färbt die wäBr. Lösung erst beim Erwärmen bordeauxrot (JA., REIMANN, *B.* 21, 1217; JA., *B.* 21, 1804). Die kalte wäBr. Lösung wird durch wenig Bleidioxid gelbrot gefärbt (JA., *B.* 21, 1804). Reduziert ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen unter Spiegelbildung (MA.). Bei der Oxydation des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Kaliumpermanganatlösung entsteht 4,4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2153) (KORNATZKI, *A.* 221, 182). Gibt mit Brom 3- oder 5- oder 6-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 722) (WECKWARTH, *A.* 172, 196; JENSSEN). Beim Kochen der wäBr. Lösung mit überschüssigem Brom entsteht 2,3,5-Tribrom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 994) (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 83). Durch Einw. nitroser Gase auf 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in alkoh. Suspension erhält man 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(2)  $C_7H_5O_2N_3S$  (Syst. No. 2202) (ASCHER, *A.* 161, 8; JENSSEN). Beim Eintragen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in stark gekühlte rauchende Salpetersäure entsteht 6(?)-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(2)  $C_7H_5O_2N_3S$  (Syst. No. 2202) (WECKWARTH, *A.* 172, 202; PAGEL, *A.* 176, 304; ZINCKE, *A.* 339, 233). Einw. von rauchender Schwefelsäure bei 180–200°: v. PRECHMANN, *A.* 173, 196. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr auf 150–160° entsteht 4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 721) (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 57). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) gibt mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 3378) (EDINGER, BUEHLER, *B.* 42, 4315). Läßt sich durch Kondensation mit Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) bzw. mit Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) in Gegenwart von essigsaurem Zinnoxidul je nach den Bedingungen in 4-[3-Sulfo-4-methyl-anilino]-1-oxy-anthrachinon (Alizarindirektviolett, *Schultz, Tab.* No. 852) (S. 721) und in 1,4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (Alizarindirektgrün, *Schultz, Tab.* No. 865)

(S. 722) überführen (Höchst. Farbw., D. R. P. 181879; C. 1907 II, 765). Ähnlich läßt sich mit 1.4-Diamino-anthrachinon (S. 197) in Gegenwart von essigsäurem Zinnoxidul Kondensation zu 1-Amino-4-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (S. 722) bezw. zu 1.4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon (S. 722) bewerkstelligen (Hö. Fa., D. R. P. 172464; C. 1906 II, 645). Aus 4.8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther (S. 290) erhält man durch Kondensation mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) einen blauen Farbstoff (Hö. Fa., D. R. P. 191731; C. 1908 I, 570).

KC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS. Blättchen oder Prismen. Leicht löslich in Wasser (MA.). Äußerst löslich in kalter Kalilauge (SCHNEIDER, *Am.* 8, 274). — Ba(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MA.). — Pb(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub>. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (MA.).

**Amid** C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S = H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. B. Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 92) mit Schwefelammonium in der Wärme (LIMPRICHT, HERRTER, A. 221, 208). — Nadeln oder Blättchen. F: 164°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und in Alkohol. — Liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganatlösung 4.4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2153). Läßt sich durch Behandeln in alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit absol. Alkohol unter Druck in o-Toluolsulfamid (Bd. XI, S. 86) überführen. Behandelt man das mit starker Salzsäure übergossene 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-amid mit salpêtriger Säure bis Gaserentwicklung eintritt und dampft dann ein, so erhält man 4-Chlor-toluol-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 88). — C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S + HCl. Nadeln.

**4-Äthylamino-toluol-sulfonsäure-(2)** C<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>2</sub>H. B. Aus Äthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) und rauchender Schwefelsäure (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 62). — Gelbe Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). In Wasser ziemlich schwer löslich, in Alkohol sehr schwer löslich. — KC<sub>9</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS + H<sub>2</sub>O. Gelbe Tafeln. Leicht löslich in Wasser.

**4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(2)** C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS = (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>2</sub>H. B. Bei 20-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Diäthyl-p-toluidin (Bd. XII, S. 904) mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 180—200° (R. SCH., *J. pr.* [2] 48, 54). Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150—160° (R. SCH., *J. pr.* [2] 48, 57). — Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Nicht schmelzbar. 100 Tle. Wasser lösen bei 12° 1.5 Tle. Säure. Sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. — KC<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O. Tafeln. Leicht löslich in Wasser. — Ca(C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 3 H<sub>2</sub>O. — Ba(C<sub>11</sub>H<sub>17</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Tafeln.

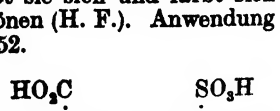
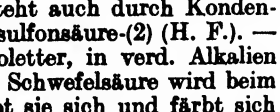
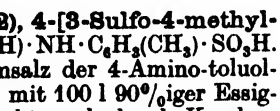
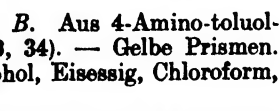
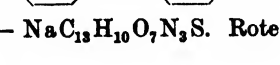
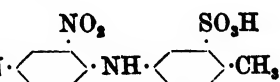
**4-Isopropylamino-toluol-sulfonsäure-(2)** C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>2</sub>H. B. Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit Isopropylbromid und absol. Alkohol im geschlossenen Rohr bei 150° (R. SCH., *J. pr.* [2] 48, 67). — Prismen (aus Wasser). Schmilzt noch nicht bei 300°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

**2'.4' - Dinitro - 4 - methyl - diphenylamin - sulfonsäure-(3)** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S, s. nebenstehende Formel. B. Das Natriumsalz entsteht aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und geschmolzenem Natriumacetat bei 150—160° (REVERDIN, CRÉPEUX, B. 36, 34). — NaC<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>S. Rote Prismen (aus Wasser). Löslich in Wasser und Alkohol.

**Amid** C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>4</sub>S = (O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. B. Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)-amid und 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (R., C., B. 36, 34). — Gelbe Prismen. F: 255°. Löslich in heißem Aceton, schwer löslich in Benzol, Alkohol, Eisessig, Chloroform, unlöslich in Ligroin. In Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich.

**4-[4-Oxy-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2), 4-[3-Sulfo-4-methyl-anilino]-1-oxy-anthrachinon** C<sub>21</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>NS = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)·NH·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)·SO<sub>2</sub>H. B. Man kocht 10 kg Chinizarin (Bd. VIII, S. 450), 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), 12 kg Zinnchlorür und 15 kg Natriumacetat 5 Stdn. mit 100 l 90%iger Essigsäure (Höchst. Farbw., D. R. P. 181879; C. 1907 II, 765). Entsteht auch durch Kondensation von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (H. F.). — Natriumsalz. Dunkelblaues Pulver. Löslich in Wasser mit violetter, in verd. Alkalien und in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Stehen mit Borsäure violett; durch Versetzen mit Wasser entfärbt sie sich und färbt sich gleich darauf violett (H. F.). Färbt ungebeizte Wolle in violetten Tönen (H. F.). Anwendung in der Färberei als Alizarindirektviolett: *Schultz, Tab.* No. 852.

**4' - Methyl - diphenylamin - carbonsäure - (3) - sulfonsäure-(3')** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen der Alkalisalze der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in wäßr. Lösung in Gegen-



wart von Kupferpulver oder von Kupfersalzen im geschlossenen Rohr auf  $120^\circ$  (H. F., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schmilzt noch nicht bei  $280^\circ$ . Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

4-[4-Amino-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(2), 1-Amino-4-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon  $C_{21}H_{16}O_5N_2S = C_6H_4(CO)_2C_6H_4(NH_2) \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Man erhitzt 10 kg 1,4-Diamino-anthrachinon (S. 197) mit 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), 12 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure, 15 kg entwässertem Natriumacetat und 100 l 50%iger Essigsäure auf ca.  $100^\circ$  (H. F., D. R. P. 172464; C. 1906 II, 645). — Natriumsalz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist blau. Färbt in saurem Bade ungebeizte Wolle blau an.

N.N'-[Anthrachinonylen-(1,4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(2)], 1,4-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon  $C_{28}H_{22}O_5N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4[NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H]_2$ . B. Bei längerem Kochen von Chinizarin (Bd. VIII, S. 450) mit dem Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2), Zinnchlorür und Natriumacetat in Gegenwart von Borsäure in 90%iger Essigsäure (H. F., D. R. P. 181879; C. 1907 II, 765). Entsteht auch durch Kondensation von Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (H. F., D. R. P. 181879). Man löst 10 kg 1,4-Diamino-anthrachinon (S. 197) in 75 kg Glycerin oder Phenol, gibt eine Mischung von 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) mit 15 kg Zinnchlorür, 10 kg Borsäure und 15 kg entwässertem Natriumacetat hinzu und erhitzt das Gemenge auf  $140-150^\circ$  (H. F., D. R. P. 172464; C. 1906 II, 645). — Natriumsalz. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grünblau, durch Verdünnen mit Wasser wird sie zunächst violett, schließlich blaugrün unter Abscheidung eines blaugrünen Niederschlages (H. F.). Färbt sowohl ungebeizte als auch gechromte Wolle grün (H. F.). Verwendung in der Färberei als Alizarindirektgrün: *Schultz, Tab. No. 865*.

N.N'-[5,8-Dioxy-anthrachinonylen-(1,4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(2)](?), 5,8-Bis-[3-sulfo-4-methyl-anilino]-1,4-dioxy-anthrachinon (?)  $C_{28}H_{22}O_{10}N_2S_2 = (HO)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3[NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H]_2$ (?). B. Man erhitzt eine mit Wasser angeteigte Mischung von 10 kg 1,4,5,8-Tetraoxy-anthrachinon (Bd. VIII, S. 553), 10 kg Borsäure, 25 kg Zinnchlorür, 25 kg Natriumacetat und 30 kg Natriumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) zweimal 24 Stdn. auf dem Wasserbad (Höchster Farbw., D. R. P. 181879; *Frdl.* 8, 319; C. 1907 II, 765). — Natriumsalz. Löslich in Wasser mit gelbgrüner Farbe; die Lösung wird durch verd. Säuren und Alkalien kaum verändert; größere Mengen Natronlauge färben sie blauer. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, sie wird durch Borsäure gelbgrün. Färbt ungebeizte Wolle in gelbgrünen Tönen.

3 oder 5 oder 6-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(2)  $C_7H_6O_2NBrS = H_2N \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Beim Eintragen von Brom in eine wäbr. Lösung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (WECKWARTH, A. 172, 196; JENSEN, A. 172, 234). — Nadeln. 100 g der wäbr. Lösung enthalten bei  $20^\circ$  0,23 g Säure (KORNATZKI, A. 221, 188). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,5 \times 10^{-3}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 620). — Salze: JENSEN.  $KC_7H_6O_2NBrS + H_2O$ . —  $Ba(C_7H_6O_2NBrS)_2 + 7 H_2O$ . Säulen. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. — Bleisalz. Blättchen. Leicht löslich.

4-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(2)  $C_7H_6O_2NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2 \cdot SH$ . B. Beim allmählichen Eintragen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2)-chlorid (Bd. XI, S. 92) in konz. Schwefelammonium unter guter Kühlung (LIMPRICHT, HEFFTER, A. 221, 345). Aus 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 678) durch gelbes Schwefelammonium (L., H., A. 221, 348). — Gelbliche Prismen (aus Wasser). Zersetzt sich bei  $120^\circ$ , ohne zu schmelzen; schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (L., H.). — Gibt mit Natriumamalgam 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (L., H.). Zersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren: L., H.; vgl. L., A. 278, 250, 253, 255. —  $AgC_7H_6O_2NS_2$ . Käsiges Niederschlag (L., H.). —  $Ba(C_7H_6O_2NS_2)_2 + 2 H_2O$ . Gelbliche Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser (L., H.).

5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)  $C_7H_6O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. OSTWALD, Ph. Ch. 3, 412. — B. Beim Erhitzen von m-Toluidin (Bd. XII, S. 853) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure auf  $160-175^\circ$ , neben einer Amino-toluol-disulfonsäure (S. 782);  $H_2N \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3H$  beim Umkrystallisieren aus Wasser bleibt die Disulfonsäure in Lösung (LORENZ, A. 172, 185). Das Natriumsalz entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von chemisch reinem, aus absol. Alkohol frisch umkrystallisiertem Natriumsalz der m-Tolyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 869) im trocknen Kohlendioxidstrom auf  $170-180^\circ$  (SEYEWITZ, BLOCH, Bl. [4] 1, 327). — Tafeln oder Blättchen. Verkohlt oberhalb  $275^\circ$ , ohne vorher zu schmelzen (L.). Schwer löslich in Wasser (L.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $3,57 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, Ph. Ch.

3, 412; EBERSBACH, *Ph. Zh.* 11, 616). — Gibt mit Bromwasser 2.4.6-Tribrom-3-amino-toluol (Bd. XII, S. 874) (L.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS})_2 + 9 \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln oder Prismen (L.). —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS})_2 + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Warzen (L.).

4-Nitro-5-anilino-toluol-sulfonsäure-(2), 6-Nitro-3-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)(\text{NO}_2) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Anilinsalz entsteht bei 2—3-stdg. Erhitzen von 1 Tl. Anilinsalz der 5-Chlor-4-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) (erhalten aus ihrem Bariumsalz mit salzsaurem Anilin) mit 5 Tln. Anilin auf 160° (SCHRAUBE, ROMIG, *B.* 26, 580). —  $\text{Ba}(\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blättchen. Schwer löslich in heißem Wasser. — Anilinsalz. Braungelbe Nadelchen. Sehr schwer löslich.

6(p)-Amino-toluol-sulfonsäure-(2)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 6(?) Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) mit Schwefelammonium (PAGEL, *A.* 176, 305). — Nadeln. 1 Tl. (?)  $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$  Säure löst sich in 293 Tln. Wasser von 22°. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS})_2 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Prismen. —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS})_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht lösliche Krusten.

4-Brom-3 oder 5 oder 6-amino-toluol-sulfonsäure-(2)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NBrS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Man reduziert 4-Brom-3 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (SCHÄFER, *A.* 174, 364). — Prismen. 1 Tl. löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 31 Tln. kalten Wassers. Leichter löslich in Alkohol. Gibt mit Brom 4.x.x-Tribrom-x-amino-toluol vom Schmelzpunkt 72° (Bd. XII, S. 1013). Durch Diazotierung und Kochen der Diazoverbindung mit Wasser erhält man 4-Brom-eso-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 261). —  $\text{NaC}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{NBrS} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_3\text{NBrS})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ . Leicht lösliche Nadeln.

4.6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(2)  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 4.6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 93) (OEHLER, D. R. P. 51662; *Frdl.* 2, 369). Durch sukzessives Sulfurieren und Nitrieren von 4-Nitro-toluol (Bd. V, S. 323) und Reduzieren der entstandenen Dinitrotoluolsulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BÜCKEL, *C.* 1904 I, 1410). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser (OE.; B.). — Überführung in eine Aminodiazotoluolsulfonsäure: Höchster Farbw., D. R. P. 152879; *C.* 1904 II, 271. — Hydrochlorid. Leicht löslich in Wasser; wird beim Krystallisieren aus Wasser und beim Erhitzen dissoziiert (B.).

2. *Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(3)*  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Bd. XI, S. 94).

3-Amino-toluol-sulfonsäure-(3)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) mit Schwefelammonium (v. FREHMANN, *A.* 173, 215). In geringer Menge aus o-Tolylhydroxylamin (Syst. No. 1933) mit schwefliger Säure (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 293). — Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (v. P.). — Liefert bei der Destillation mit Ätzkali o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) (v. P.). Die wäBr. Lösung gibt namentlich beim Erwärmen mit Eisenchlorid eine intensiv rotgelbe Färbung (v. P.). — Bleisalz. Prismen (v. P.).

4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (von JANOVSKY, REIMANN, *B.* 21, 1216 und JA., *B.* 21, 1804 p-Toluidin-m<sub>3</sub>sulfonsäure genannt)  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus p-Toluidin (Bd. XII, S. 880) durch Erhitzen mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 210—230° (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1947; L. RIGTER, *A.* 230, 314; WYNN, BRUCE, *Soc.* 73, 738). Erhitzt man 20—30 g p-Toluidin mit dem doppelten Gewicht rauchender Schwefelsäure in einer Schale auf 180°, bis der Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar wird, so bildet sich im wesentlichen 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3), neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) und 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) (S. 782) (v. FREHMANN, *A.* 173, 195; vgl. SELL, *A.* 126, 155; MALYSCHEW, *Z.* 1869, 213). Trennung der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3)

von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) s. S. 720. 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) entsteht ferner beim Erhitzen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(5) mit rauchender Schwefelsäure auf  $180^\circ$  bis  $200^\circ$ , neben 4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3,5) (v. P., A. 173, 196). Beim Erhitzen von N.N'-Di-p-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 941) mit konz. Schwefelsäure auf  $150-160^\circ$ , neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (CAZENEUVE, MOREAU, *Bl.* [3] 19, 22). Aus p-Tolylhydroxylamin (Syst. No. 1933) durch Einw. von Schwefeldioxyd auf die Lösung in 60%igem Alkohol unter Kühlung (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 292). Aus p-Nitro-toluol durch Kochen mit Natriumdisulfidlösung, neben p-Tolyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 983) (WEIL, D. R. P. 151134; C. 1904 I, 1380). — Nadeln mit  $\frac{1}{2}H_2O$ . Löslich in 214 Tln. Wasser (ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 339, 229). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $8,5 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 615). Die kalte wäßrige Lösung wird durch wenig Bleidioxyd weinrot gefärbt (JANOVSKY, B. 21, 1804). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) gibt bei der Oxydation des Kaliumsalzes mit Kaliumpermanganatlösung in geringer Ausbeute 4,4'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(2,2') (Syst. No. 2153) (KORNATZKI, A. 221, 182). Mit Brom entstehen 5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 725), 3,5-Dibrom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 993) und ein Tribrom-4-amino-toluol(?) vom Schmelzpunkt  $113^\circ$  (Bd. XII, S. 995) (v. P.; vgl. NEVILLE, WINTHER, B. 13, 1948). Mit nitrosen Gasen liefert 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung oder alkoh. Suspension 4-Diazo-toluol-sulfonsäure-(3)  $C_7H_5O_3N_3S$  (Syst. No. 2202) (v. P.). Bei der Einw. von gut gekühlter rauchender Salpetersäure entsteht nach v. P., A. 173, 214 (vgl. VAN DORSEN, R. 29 [1910], 387) 2-Nitro-4-diazo-toluol-sulfonsäure-(3)  $C_7H_5O_3N_3S$  (Syst. No. 2202); ZINCKE, KUCHENBECKER, A. 339, 229 erhielten unter ähnlichen Versuchsbedingungen [mit Salpetersäure (D: 1,48) bei  $-5^\circ$ ] 3,5-Dinitro-4-nitramino-toluol (Syst. No. 2219). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf  $130^\circ$  in p-Toluidin und Schwefelsäure (v. P.). Einw. von rauchender Schwefelsäure bei  $180-200^\circ$ : v. P., A. 173, 196. Liefert beim Schmelzen mit Ätzkali 4-Oxy-benzoesäure (v. P.) sowie etwas p-Toluidin (BUFF, B. 3, 797; v. P.). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr auf  $150^\circ$  erhält man neben anderen Produkten 4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(3) (s. u.) (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 47). 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) gibt beim Erhitzen mit Glycerin, Nitrobenzol und konz. Schwefelsäure 6-Methyl-chinolin-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 3378) (O. FISCHER, WILLMACK, B. 17, 441). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: SCHULTZ, *Tab.* No. 152. —  $NH_4C_7H_5O_3NS$ . Blättchen (BRE.). —  $KC_7H_5O_3NS + \frac{1}{2}H_2O$  (MALYSCHEW, Z. 1869, 214). Unlöslich in kalter Kalilauge (SCHNEIDER, *Am.* 8, 274). —  $AgC_7H_5O_3NS$ . Blättchen. Wenig löslich in heißem Wasser (v. P.). —  $Ba(C_7H_5O_3NS)_2 + 3H_2O$ . Sechseckige Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, nicht in Alkohol (v. P.). —  $Pb(C_7H_5O_3NS)_2 + 2H_2O$ . Nadeln (v. P.).

4-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(3)  $C_{11}H_{17}O_3NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Äthylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr bei  $150^\circ$ , neben anderen Produkten (R. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 48, 47). — Prismen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). F:  $243^\circ$ . Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol. — Beim Kochen mit Barythydrat entsteht kein Bariumsalz. —  $KC_{11}H_{17}O_3NS + \frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. F:  $297^\circ$ .

4-Diisopropylamino-toluol-sulfonsäure-(3)  $C_{13}H_{19}O_3NS = [(CH_3)_2CH]_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Isopropylbromid und absol. Alkohol im Druckrohr bei  $150^\circ$  (R. SCH., *J. pr.* [2] 48, 66). — Krystalle mit  $2H_2O$  (aus Wasser). F:  $222-223^\circ$ .

4-[4-Oxy-anthrachinonyl-(1-amino)-toluol-sulfonsäure-(3), 4-[2-Sulfo-4-methyl-anilino]-1-oxy-anthrachinon  $C_{21}H_{19}O_5NS = C_6H_4(CO)C_6H_4(OH) \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 I, 101; R. MEYER, B. 53 [1920], 1269. — B. Durch Sulfurierung von 4-p-Toluidino-1-oxy-anthrachinon (S. 269) (BAYER & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* 4, 325). — Liefert bei der Behandlung mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (FR., SCH.). Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Schwefelsäure eine stickstoffhaltige, fluoreszierende, in braunschwarzen Blättchen kristallisierende Verbindung (Acridinderivat?) (FR., SCH.). Findet als Wollfarbstoff (Alizarinirisol; SCHULTZ, *Tab.* No. 852) Verwendung (FR., SCH.).

4-[4-p-Toluidino-anthrachinonyl-(1-amino)-toluol-sulfonsäure-(8), 1-p-Toluidino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon  $C_{23}H_{21}O_5N_2S = C_6H_4(CO)C_6H_4(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, C. 1904 I, 101; R. MEYER, B. 53 [1920], 1269. — B. Man erhitzt Chinizarin (S. 199) mit Schwefelsäuremonohydrat auf  $70-80^\circ$  (FR., SCH., C. 1904 II, 339; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* 4, 325). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431), p-Toluidin und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (FR., SCH., C. 1904 I, 101; R. M.). — Verwendung als Wollfarbstoff: FR., SCH., C. 1904 I, 101.



**N.N'-[Anthrachinonylen-(1.4)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 1.4-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{22}O_6N_2S_2 = C_6H_4(CO)_2C_6H_4[NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H]_2$ . Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* 1904 I, 101; R. MEYER, *B.* 53 [1920], 1269. — B. Man erhitzt Chinizarin (S. 199) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 70–80° (FR., SCH., *C.* 1904 II, 339; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 84509; *Frdl.* 4, 325). — Findet als grüner Wollfarbstoff (Alizarincyanin grün; *Schultz*, *Tab.* No. 865) Verwendung.

**4-[8-Brom-4-amino-anthrachinonyl-(1)-amino]-toluol-sulfonsäure-(3), 2-Brom-1-amino-4-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon**  $C_{21}H_{18}O_6N_2BrS = C_6H_4(CO)_2C_6H_3Br[NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H] \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, SCHICK, *C.* 1904 II, 339; vgl. R. MEYER, *B.* 53 [1920], 1268. — B. Man kocht 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon (S. 186) mit p-Toluidin und sulfuriert das so neben anderen Verbindungen entstehende 2-Brom-1-amino-4-p-toluidino-anthrachinon (S. 202) (BAYER & Co., D. R. P. 126392; *Frdl.* 6, 360; FR., SCH.). — Liefert bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und Leukochinizarin (Bd. VIII, S. 431) (FR., SCH.). — Findet als blauer Wollfarbstoff (Alizarinreinblau; *Schultz*, *Tab.* No. 855) Verwendung.

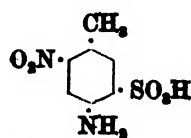
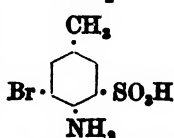
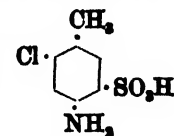
**N.N'-[Anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 1.5-Bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon**  $C_{22}H_{22}O_6N_2S_2 = HO_2S \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_4(CO)_2C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. R. MEYER, *B.* 53 [1920], 1268. — B. Beim Erhitzen von 1.5-Di-p-toluidino-anthrachinon (S. 206) mit konz. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 108274; *C.* 1900 I, 1080). — Liefert in Eisessig suspendiert, beim Versetzen mit rauchender Salpetersäure in Eisessig in der Kälte ein Nitroderivat, das sich in Wasser und Alkohol kirschrot löst (B. A. S. F., D. R. P. 121155; *C.* 1901 II, 76). Findet als violetter Wollfarbstoff (Anthrachinonviolett; *Schultz*, *Tab.* No. 853) Verwendung.

**N.N'-[3.7-Dibrom-4.8-diamino-anthrachinonylen-(1.5)]-bis-[4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)], 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-bis-[2-sulfo-4-methyl-anilino]-anthrachinon**  $C_{24}H_{20}O_6N_4Br_2S_2 = HO_2S \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot NH \cdot C_6H_3Br_2[NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H]_2$ . Zur Konstitution vgl. R. MEYER, *B.* 53 [1920], 1268. — B. Aus 2.6-Dibrom-1.5-diamino-4.8-di-p-toluidino-anthrachinon (S. 219) und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121684; *C.* 1901 II, 77). — Bläulichgraues Pulver. Leicht löslich in Wasser mit grünblauer Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe (B. A. S. F.). — Findet als blauer Wollfarbstoff (Anthrachinonblau; *Schultz*, *Tab.* No. 861) Verwendung.

**6-Chlor-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_7O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Chlor-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 988) durch Sulfurierung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 175378; *C.* 1906 II, 1541). — Fast unlöslich in kaltem Wasser.

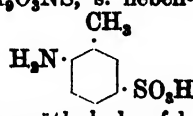
**5-Brom-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_7O_3NBrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Bromdampf in eine wäßr. Lösung von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (v. FREHMANN, *A.* 173, 210). — Warzenförmig gruppierte Nadeln mit  $\frac{1}{2} H_2O$  (aus Wasser) (v. P.). Das Krystallwasser entweicht erst bei 130° (v. P.). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (v. P.). — Gibt bei der Destillation mit Kaliumhydroxyd 3-Brom-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 991) (v. P.). Gibt, diazotiert und mit Alkohol unter Druck erhitzt, 5-Brom-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 96) (v. P.; NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1948). — Salze: v. P.  $KC_7H_6O_3NBrS$ . Prismen. Ziemlich löslich in kaltem Wasser. —  $AgC_7H_6O_3NBrS$ . Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_7H_6O_3NBrS)_2 \cdot 2H_2O$ . Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Pb(C_7H_6O_3NBrS)_2$ . Nadeln. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser.

**6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_6O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Nitro-4-amino-toluol (Bd. XII, S. 996) mit rauchender Schwefelsäure bei 135–150° oder mit Chlorsulfonsäure bei 160° (ROTH, *A.* 230, 300). — Hellgelbe Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (Fo.). 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,1743 g Säure (Fo.). Kaum löslich in Alkohol (Fo.). Elektrische Leitfähigkeit: KUBERSACH, *PA. Ch.* 11, 620. — Gibt eine Diazoverbindung, die mit konz. Jodwasserstoffsäure auf 130–140° (Ölbadtemperatur) erhitzt, 4-Jod-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) liefert (Fo.), mit absol. Alkohol im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt, 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) gibt (Fo.) und mit Kaliumäthylxanthogenat unter Bildung von Äthylxanthogensäure [8-nitro-2-sulfo-4-methyl-phenyl]-ester (Bd. XI, S. 260) reagiert (FRUMMER, FRÖHLICH, JALON, *B.* 40, 4421). — Salze: Fo.  $KC_7H_5O_3N_2S + H_2O$ . Orangerote



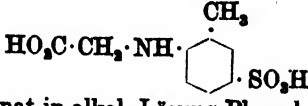


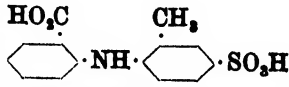
Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_7H_7O_3NS)_2 + H_2O$ . Rote Warzen. —  $Ba(C_7H_7O_3NS)_2 + 4H_2O$ . Gelblichrote Prismen. —  $Pb(C_7H_7O_3NS)_2 + 3\frac{1}{2}(?)H_2O$ . Rote Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

**6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3)** (von JANOVSKY, B. 21, 1804 o-Toluidin-m-sulfonsäure, von CLAUß, IMMEL, A. 265, 68 o-Toluidin-p-sulfonsäure, von ZINCKE, MALKOMESIUS, A. 339, 218 o-Toluidin-sulfonsäure-(5) genannt)  $C_7H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 6-Nitro-toluol-sulfonsäure-(3)  (Bd. XI, S. 97) mit Schwefelammonium (FOTH, A. 230, 306). Aus o-Toluidin (Bd. XII, S. 772) und rauchender Schwefelsäure beim Erhitzen auf 160–180° (GERVER, A. 169, 374; vgl. CLAUß, IMMEL, A. 265, 72). Aus äthylschwefelsaurem o-Toluidin, erhalten durch Umsetzung von äthylschwefelsaurem Calcium mit oxalsäurem o-Toluidin, bei 200° (PAGEL, A. 176, 292; vgl. LIMPRICHT, B. 7, 1350). Beim Erhitzen von N,N'-Di-o-tolyl-harnstoff (Bd. XII, S. 801) mit konz. Schwefelsäure auf 150° (CAZENEUVE, MOREAU, Bl. [3] 19, 23). Das Natriumsalz entsteht durch 3-stdg. Erhitzen von chemisch reinem, aus absol. Alkohol frisch umkrystallisiertem Natriumsalz der o-Tolyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 831) im trocknen  $CO_2$ -Strom auf 170–180° (SEYEWITZ, BLOCH, Bl. [4] 1, 327). — Darst. Man erhitzt o-Toluidin mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 220–230° (NEVILLE, WINTHER, B. 13, 1941; Soc. 37, 626). — Tafeln oder Säulen mit 1  $H_2O$  (G.). Triklin pinakoidal (v. ZEPHAROVICH, B. 21, 1803; Z. Kr. 15, 219; vgl. Groth, Ch. Kr. 4, 417). Verliert über Schwefelsäure das Krystallwasser teilweise, bei 120° vollständig (G.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 2,692 Tle. wasserfreie Säure (HASSE, A. 230, 287). 1 Tl. Säure löst sich in 31–32 Tln. Wasser von 19° (P.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $7,53 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 615; vgl. OSTWALD, Ph. Ch. 3, 412). — Die kalte wäßr. Lösung wird durch wenig Bleidioxid rosa, dann grün und durch mehr Bleidioxid schwarzviolett gefärbt (JA., B. 21, 1804). Reduziert nicht Silberlösung (JA.). Entwickelt mit Oxydationsmitteln Toluchinon (Bd. VII, S. 645) (JA.). Bromwasser erzeugt zunächst 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) und dann 3,5-Dibrom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 840) (N., W.; CL., I., A. 265, 68). 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) liefert mit Salpetersäure (D: 1,51) bei –10° bis 0° 3,5-Dinitro-2-nitramino-toluol (Syst. No. 2219) (ZINCKE, MALKOMESIUS, A. 339, 219). Zerfällt beim Erhitzen mit Wasser auf 180–200° glatt in o-Toluidin und Schwefelsäure (N., W.). — Findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Pigmentechtgelb (Schultz, Tab. No. 24). —  $NaC_7H_7O_3NS + 4H_2O$ . Tafeln (N., W.). —  $KC_7H_7O_3NS + \frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (aus wäßr. Alkohol) (G.). —  $KC_7H_7O_3NS + 1H_2O$ . Tafeln und Prismen (N., W.). —  $AgC_7H_7O_3NS$ . Tafeln (G.). —  $Ba(C_7H_7O_3NS)_2 + 7H_2O$  (N., W.; FOTH, P.). Blätter. 1 Tl. wasserfreies Salz löst sich in 7,9 Tln. Wasser von 22° (P.). —  $Pb(C_7H_7O_3NS)_2 + \frac{3}{4}H_2O (?)$ . Säulen (aus wäßr. Alkohol) (G.).

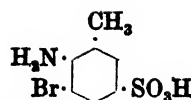
**6-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(3) (P)**  $C_8H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Durch 10-stdg. Erhitzen von Methyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 784) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 180–210° (GNEHM, BLUMER, A. 304, 111). — Nadelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 3,498 Tle. Säure. —  $Ba(C_8H_{11}O_3NS)_2$ . Sehr leicht löslich in Wasser.

**6-Dimethylamino-toluol-sulfonsäure-(3) (P)**  $C_9H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Durch 8–10-stdg. Erhitzen von Dimethyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 785) mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf 180–210° (MICHLER, SAMPAIO, B. 14, 2168). — Prismen (aus Wasser), die an der Luft matt und undurchsichtig werden. Unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Wasser. —  $Ca(C_9H_{13}O_3NS)_2$  (bei 130°). Warzen. —  $Ba(C_9H_{13}O_3NS)_2$  (bei 130°). Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —  $Zn(C_9H_{13}O_3NS)_2$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

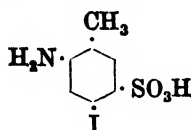
**6-[Carboxymethyl-amino]-toluol-sulfonsäure-(3), 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(4)**  $C_9H_{11}O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Kaliumsalz der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und chloressigsaurem Alkali (VORLÄNDER, SCHUBART, B. 34, 1861). — Gibt mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 1928). — Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. 

**2-Methyl-diphenylamin-carbonsäure-(2')-sulfonsäure-(4)**  $C_{14}H_{13}O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 120° (Höcherster Farbw., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. F: 265–266° (Zers.). Schwer löslich in Wasser und Alkohol. 

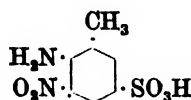
**5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_5O_3NBrS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Versetzen von 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit Bromwasser (NEVILLE, WINTHER, *B.* 13, 1942). — Prismen. Enthält 1  $H_2O$  (CLAUS, IMMEL, *A.* 265, 68). Schwer löslich in Alkohol (N., W.). Beim Eintragen von Brom in die wäBr. Lösung der 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) entsteht 3,5-Dibrom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 840) (CL., I.). 5-Brom-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) liefert beim Erhitzen mit Wasser oder Salzsäure auf  $160^\circ$  3-Brom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 837), 5-Brom-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 838) und 3,5-Dibrom-2-amino-toluol (N., W.). —  $NaC_7H_4O_3NBrS + 18 H_2O$  (WYNNE, *Soc.* 61, 1037). —  $KC_7H_4O_3NBrS$ . Schuppen (WY.). —  $Ba(C_7H_4O_3NBrS)_2 + 3 H_2O$ . Nadeln (CL., I.).



**4-Jod-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_5O_3NIS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man diazotiert 6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 725) und erhitzt das Produkt mit konz. Jodwasserstoffsäure auf  $130^\circ$  bis  $140^\circ$  (Ölbadtemperatur) (FOTR, *A.* 230, 308). — Feine Nadeln (aus Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (F.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 621.



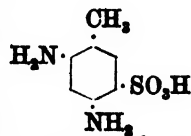
**5-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3)** (von GNEHM, BLUMER, *A.* 304, 105 o-Nitro-o-toluidin-p-sulfonsäure genannt)  $C_7H_5O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man acetyliert 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) durch Behandlung ihres Natriumsalzes mit Essigsäureanhydrid, löst das Acetylierungsprodukt in konz. Schwefelsäure und nitriert durch Eintragen von Salpetersäure bei ca.  $+5^\circ$ ; das Nitrierungsprodukt wird durch Kalilauge entacetyliert (NIETZKI, POLLINI, *B.* 23, 138). — *Darst.* Man erwärmt Acet-o-toluidid (Bd. XII, S. 792) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt 1 Stde. auf dem Wasserbad; nach Verdünnen mit konz. Schwefelsäure nitriert man mit der berechneten Menge Salpetersäure, gelöst in konz. Schwefelsäure, unter Eiskühlung (GNEHM, BLUMER, *A.* 304, 105; vgl. N., P.). — Gelbe Nadeln (aus Wasser). — Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure entsteht 3-Nitro-2-amino-toluol (Bd. XII, S. 843) (N., P.; GN., BL.). —  $KC_7H_4O_5N_2S$ . Orangegelbe Nadeln. In Wasser leicht löslich (N., P.).



**6-Brom-2 oder 4 oder 5-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_5O_3NBrS = H_2N \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 6-Brom-2 oder 4 oder 5-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) durch Reduktion in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (SCHÄFER, *A.* 174, 360; PAGEL, *A.* 176, 300). — Blätter. 1 Tl. löst sich nach SCH. in 188 Tln. Wasser bei  $21^\circ$ , nach P. in 529 Tln. Wasser bei  $20^\circ$ . 1 Tl. löst sich in 32 Tln. 94%igen Alkohols bei  $22^\circ$  (SCH.). — Gibt beim Versetzen der wäBr. Suspension mit Brom 2,x,x-Tribrom-x-amino-toluol (F:  $82^\circ$ ) (Bd. XII, S. 1013) (SCH.). Liefert eine Diazoverbindung, die beim Verkochen 6-Brom-*iso*-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 261) gibt (SCH.). —  $Ba(C_7H_4O_3NBrS)_2 + H_2O$ . Schwer löslich in Alkohol (SCH.). —  $Pb(C_7H_4O_3NBrS)_2 + H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich (SCH.).

**4-Brom-2 oder 5 oder 6-amino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_5O_3NBrS = H_2N \cdot C_6H_4Br(CH_3) \cdot SO_3H$ . *B.* Man reduziert 4-Brom-2 oder 5 oder 6-nitro-toluol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 97) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (SCHÄFER, *A.* 174, 362). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser, in die entsprechende Brom-oxy-toluol-sulfonsäure (Bd. XI, S. 261) überführen. —  $Ba(C_7H_4O_3NBrS)_2 + 4 H_2O$ . Warzen.

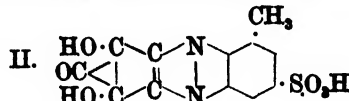
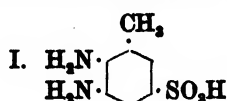
**4,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf 2,4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) (WISSINGER, *B.* 7, 464) oder sein Sulfat bei Wasserbadtemperatur (BÜCKEL, *C.* 1904 I, 1410). Beim Erwärmen von 6-Nitro-4-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 725) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung; man entfernt das gelöste Zinn durch Schwefelwasserstoff, verdunstet zur Trockne und kocht den Rückstand wiederholt mit Wasser aus (FOTR, *A.* 230, 309). — Prismen oder Rhomboeder (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser, Alkohol und Eisessig (W.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $2,15 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 621). Überführung in Aminodiazotoluolsulfonsäure: Höchster Farb., D. R. P. 152879; *C.* 1904 II, 271. Dient zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Toluylenorange (B.; vgl. Schults, *Tab.* No. 362, 392 u. S. 429). Zur Verwendung für Azofarbstoffe vgl. ferner OEHLE, D. R. P. 51662; *Frdl.* 2, 369. —  $NaC_7H_9O_3N_2S + 4 H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser (W.).



—  $KC_7H_5O_2N_2S + H_2O$  (W.; F.). Prismen (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (W.). —  $Mg(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 5H_2O$ . Tafeln. In Wasser leicht löslich (W.). —  $Ca(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (W.). —  $Sr(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 7H_2O$ . Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). —  $Ba(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Blättchen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (F.). —  $Ba(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (W.). —  $Mn(C_7H_5O_2N_2S)_2 + 3H_2O$ . Hellrote Prismen. Leicht löslich in Wasser (W.). —  $C_7H_5O_2N_2S + HCl + H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser (B.). Verliert beim Kochen mit Wasser (F.; B.) sowie beim Erhitzen (B.) alle Salzsäure. —  $C_7H_5O_2N_2S + HBr + H_2O$  (F.).

[4 oder 2-Sulfo-5-amino-2 oder 4-methyl-phenyl]-oxamidssäure, 5-Amino-2 oder 4-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(4 oder 2)  $C_9H_{10}O_4N_2S = HO_2C \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(NH_2)(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus 4,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) durch Erhitzen mit Oxalsäure in wäBr. Lösung (SCHÖLLKOPF, HARTFORD & HANNA, D. R. P. 121746; O. 1901 II, 70). — Sehr wenig löslich in Wasser. Liefert eine bei gewöhnlicher Temperatur beständige Diazoverbindung, welche sehr wenig löslich ist und mit R-Salz (Bd. XI, S. 288) eine Kombination gibt, die Wolle scharlachrot färbt. — Calciumsalz. In Wasser sehr wenig löslich.

5,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(3)  $C_7H_9O_2N_2S$  (Formel I). B. Durch Reduktion von 5-Nitro-6-amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 727) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (NIETZKI,



POLLINI, B. 23, 139). — Nadeln (aus Wasser). — Gibt mit Krokonsäure (Bd. VIII, S. 489) die Verbindung  $C_{11}H_9O_6N_2S$  (Formel II) (Syst. No. 3707).

3. *Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(4)*  $C_7H_9O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 97).

2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (VON CLAUS, IMMEL, A. 265, 71 o-Toluidin-m-sulfonsäure, von REVERDIN, CRÉPIEUR, B. 34, 2993; 36, 34 o-Toluidin-p-sulfonsäure, von WYNN, BRUCE, Soc. 73, 744 und von ZINCK, KUCHENBROKER, A. 339, 234 o-Toluidin-4-sulfonsäure genannt)  $C_7H_9O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) mit Schwefelammonium (BEK, Z. 1869, 211; BEILSTEIN, KÜHLBERG, A. 155, 21; WICKWAR, A. 172, 193). Aus 1 Tl. o-Toluidinsulfat und 2 Tln. rauchender Schwefelsäure von 50% Anhydridgehalt (CLAUS, IMMEL, A. 265, 71) oder 30% Anhydridgehalt (WYNN, BRUCE, Soc. 73, 745) unterhalb 0°, neben 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 726); man trennt durch fraktionierte Krystallisation der Bariumsalze; das Salz der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) ist wesentlich leichter in Wasser löslich als das Salz der 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (CL., I.; WY., BR.). — Nadeln oder Prismen mit 1  $H_2O$  (BEK; HAYDUCK, A. 172, 204). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure (HAY., A. 172, 204). 100 Tle. Wasser von 11° lösen 0,974 Tle. (HAY., A. 172, 204). Fast unlöslich in Alkohol (BEK; HAY., A. 172, 204). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,5 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 614; vgl. OSTWALD, Ph. Ch. 3, 411). Die wäBr. Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt (WICKWAR; HERZFELD, B. 17, 904). Mit Salzsäure und Kaliumchlorat entsteht 3,5,6-Trichlor-toluchinon (Bd. VII, S. 651) (HAY., A. 172, 209). Brom erzeugt nur 3,5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 730) (HAY., A. 172, 211; CL., I.). Versetzt man eine Lösung von 2 Mol.-Gew. 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) und 1 Mol.-Gew. Natriumcarbonat in wenig Wasser mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und  $\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. Schwefelsäure, so entsteht 2,2'-Dimethyl-diazoaminobenzol-disulfonsäure-(5,5') (Syst. No. 2237) (MEUNIER, Bl. [3] 31, 644). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf die Suspension von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in wäBr. Alkohol bildet sich 2-Diazo-toluol-sulfonsäure-(4)  $C_7H_7O_3N_2S$  (Syst. No. 2202) (HAY., A. 172, 213). Beim Eintragen von entwässerter 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in abgekühlte rauchende Salpetersäure entsteht 3- oder 5-Nitro-2-diazo-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) (HAY., A. 172, 217; vgl. 174, 352). ZINCK, KUCHENBROKER (A. 339, 234) erhielten beim Eintragen von 10 g 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in 25 ccm Salpetersäure (D: 1,51) bei -5° 3,5-Dinitro-2-diazo-toluol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202). 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) gibt beim Schmelzen mit Atzkali Anthranilsäure (S. 310), bei höherer Temperatur auch etwas Anilin (HAY., A. 172, 207). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchstes Farb., D. R. P. 152862; O. 1904 II, 273. —  $NaC_7H_7O_3NS + 3H_2O$ . Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol (CL., I.). —  $NaC_7H_7O_3NS +$

4 H<sub>2</sub>O. Nadeln. Leicht löslich in Wasser und siedendem Alkohol (BEK.). —  $\text{KC}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Prismen oder Nadeln (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser (BEK.; WY., BR.). —  $\text{Ca}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (CL., I.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS})_2 + 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (HAY., A. 172, 205; CL., I.). —  $\text{Pb}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{NS})_2$ . Prismen (HAY., A. 172, 205).

**Amid**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Durch Behandeln von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 111) mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, PAYSAN, A. 221, 210). — Säulen. F: 175° (L., P.), 176° (REVERDIN, CRÉPIEU, B. [3] 25, 1041; B. 34, 2993). Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser; 100 g wäbr. Lösung enthalten bei 23,5° 0,2255 g; unlöslich in Ammoniak (L., P.). — Beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine Aufschlämmung von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid in Alkohol entsteht 2,2'-Dimethyl-diazoaminobenzol-disulfonsäure-(5,5')-diamid (Syst. No. 2237) (L., P.). —  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + \text{HCl}$ . Nadeln. F: 240°; sehr leicht löslich in Wasser (L., P.).

**$\alpha$ -Naphthylamid**  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$ . B. Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)- $\alpha$ -naphthylamid (Bd. XII, S. 1254) mit Zinn und Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEU, B. 34, 3004). —  $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + \text{HCl}$ . Schwer löslich.

**[2-Amino-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Aus [2-Nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-glycin (Bd. XI, S. 111) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (WALLIN, *Acta Universitatis Lundensis* 28 [1892], 2. Abt., Abhandl. III, S. 20). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in warmem Wasser. —  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3\text{S} + \text{HCl}$ . Nadeln.

**N,N'-Bis-[2-amino-toluol-sulfonyl-(4)]-m-phenylendiamin**  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2 = [\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}]_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4$ . B. Aus N,N'-Bis-[2-nitro-toluol-sulfonyl-(4)]-m-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 52) mit Zinn und Salzsäure (REVERDIN, CRÉPIEU, B. 34, 3003). —  $\text{C}_{20}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{N}_4\text{S}_2 + 2 \text{HCl}$ . Prismen (aus Wasser).

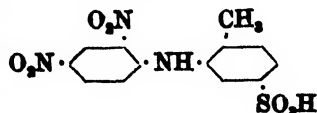
**2-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . B. Man versetzt 90 g rauchende Schwefelsäure von ca. 20% Anhydridgehalt unter kräftigem Schütteln allmählich mit 20 g Methyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 784), wobei man durch Kühlen die Temperatur bei 20–30° hält, und erwärmt dann auf 50° (GNEHM, BLUMER, A. 304, 109). — Blättchen oder Tafeln (aus heißem Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 15° 1,76 Tle. Säure (GN., BL.). — Gibt bei mehrstündigem Erhitzen des Natriumsalzes mit 2–3 Tln. KOH unter Luftabschluß auf 220–260° 2-Methylamino-4-ox-y-toluol (Bd. XIII, S. 599) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69074, 69596; *Frdl.* 3, 60, 169). — Salze: GN., BL.  $\text{NaC}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS}$  (bei 110°). Blättchen (aus absol. Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol Äther, Ligroin. —  $\text{Ba}(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{NS})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle.

**2-Dimethylamino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . B. Aus 250 g Dimethyl-o-toluidin und 1800 g rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt bei höchstens + 5° (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, C. 1902 II, 377). — Beim Schmelzen des Natriumsalzes mit Kali entsteht 2-Dimethylamino-4-ox-y-toluol (Bd. XIII, S. 599). —  $\text{NaC}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{KC}_9\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS}$ . Blättchen (aus Alkohol).

**2-Diäthylamino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . B. Aus 200 g Diäthyl-o-toluidin (Bd. XII, S. 786) und 2000 g rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt (MÖHLAU, KLIMMER, KAHL, C. 1902 II, 377). — Sechseckige Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser und in Alkohol. —  $\text{KC}_{11}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS} + \text{aq}$ . Blättchen (aus Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aceton.

**2,4'-Dinitro-2-methyl-diphenylamin-sulfonsäure-(5)**

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4), 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und geschmolzenem Natriumacetat (REVERDIN, CRÉPIEU, B. 36, 34). —  $\text{NaC}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ . Gelbe Prismen. Löslich in Wasser und Alkohol.



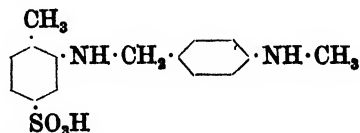
**Amid**  $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = (\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2$ . B. Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)-amid (s. o.) und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (R., C., B. 36, 34). — Hellgelbe Prismen. F: 200°. Leicht löslich in Aceton, löslich in heißem Alkohol, Eisessig, schwer in Chloroform, Benzol, unlöslich in Ligroin. In Alkalien mit dunkelroter Farbe löslich.

**2-[Acetylmethylamin]-toluol-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}(\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3) \cdot \text{SO}_2\text{H}$ . B. Durch Erwärmen des Bariumsalzes der 2-Methylamino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Essigsäureanhydrid (GNEHM, BLUMER, A. 304, 110). Durch Sulfurierung von N-Methyl-[acet-o-toluidin] (Bd. XII, S. 793) mit rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt (G., B.). — Bariumsalz. Prismen. 100 Tle. einer bei 20° gesättigten wäbrigen Lösung enthalten 31,98 Tle. Salz.

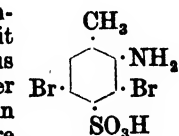
**2-Benzamino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_{14}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Benzoylierung (REVERDIN, CRÉPIEU, B. 34, 2993). — Blätter. F: 203°.

**2-[Carboxymethyl-amino]-toluol-sulfonsäure-(4), 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(5)**  $C_9H_{11}O_4NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus dem Alkalisalz der 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) und chloressigsaurem Alkali (VORLÄNDER, SCHUBART, B. 34, 1861). — Gibt bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 1928). —  $NaC_9H_{10}O_5NS + 5H_2O$ . Prismatische Krystalle. —  $KC_9H_{10}O_5NS + H_2O$ .

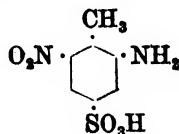
**2-[4-Methylamino-benzylamino]-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_{15}H_{19}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Vermischen von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728), gelöst in wäbr. Sodalösung, mit 40%iger Formaldehydlösung und Methylanilin (Bd. XII, S. 135), gelöst in 30%iger Salzsäure (Höchstes Farbwerke, D. R. P. 116959; C. 1901 I, 150). — Gelbe Flocken. Löslich in Mineralsäuren mit gelber Farbe.



**3,5-Dibrom-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_5O_3NBr_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) mit Brom (HAYDUCK, A. 172, 211; CLAUß, IMAGEL, A. 265, 74). — Krystallisiert aus Wasser in Nadeln mit  $1H_2O$  (H.). Verliert das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, wohl aber beim Erhitzen über 100° (H.). Schwer löslich in kaltem Alkohol (H.). 100 g der wäbr. Lösung enthalten bei 13,5° 0,6390 g Säure (KORNATZKI, A. 221, 191). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 619. —  $Ba(C_7H_4O_3NBr_2S)_2 + 8\frac{1}{2}H_2O$  (CL., I.) oder  $9H_2O$  (H.). Nadeln. Leicht löslich in Wasser (H.).

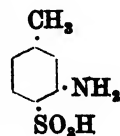


**6-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_5O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine ammoniakalische Lösung von 2,6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) (MARCKWALD, A. 274, 350). — Nadeln. 1 Tl. löst sich bei 19° in 102,7 Tln. Wasser. Unlöslich in den meisten übrigen Lösungsmitteln. —  $KC_7H_4O_5N_2S$ . Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $AgC_7H_4O_5N_2S + \frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. —  $Ca(C_7H_4O_5N_2S)_2$ . Nadeln. Leicht löslich in kaltem Wasser. —  $Ba(C_7H_4O_5N_2S)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

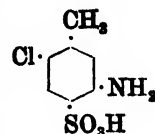


**2-Amino-toluol-thiosulfonsäure-(4)**  $C_7H_5O_3NS_2 = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot SH$ . B. Beim Eintragen von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4)-chlorid (Bd. XI, S. 111) in konz. Schwefelammonium; man verdampft die Flüssigkeit und behandelt den Rückstand mit Salzsäure oder Essigsäure (LIMPRICHT, PAYSAN, A. 221, 360). Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 678) durch gelbes Schwefelammonium (L., P., A. 221, 362). — Vierseitige Prismen. Zersetzt sich bei 115°, ohne zu schmelzen; 100 g wäßrige Lösung enthalten bei 8° 1,25 g Säure; leichter löslich in heißem Wasser; unlöslich in Alkohol (L., P.). — Liefert mit Natriumamalgam 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (L., P.). Zersetzung durch Halogenwasserstoffsäuren: L., P.; vgl. L., A. 278, 250, 253, 255. —  $AgC_7H_4O_3NS_2$  (L., P.).

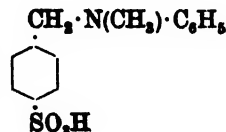
**3-Amino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert 2 oder 6-Brom-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) mit Schwefelammonium zu der entsprechenden Brom-amino-toluol-sulfonsäure und behandelt diese in Wasser mit Natriumamalgam (HAYDUCK, A. 174, 350). — Krystallwasserhaltige Nadeln. 1 Tl. der wasserfreien Säure löst sich in 715 Tln. Wasser von 16°. — Bariumsalz. Amorph. — Bleisalz. Voluminöse Flocken.



**6-Chlor-3-amino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_5O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man nitriert 2-Chlor-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 109) und reduziert die entstandene (nicht näher beschriebene) 6-Chlor-3-nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Höchstes Farb., D. R. P. 145908; C. 1903 II, 1099). — Weißes Pulver. Ziemlich schwer löslich in Wasser (H. F.). Die Lösung in Natriumacetatlösung wird durch Eisenchlorid braun gefärbt (H. F.). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. Schütz, Tab. No. 153.



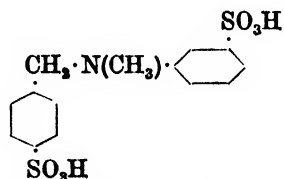
**1'-Methylanilino-toluol-sulfonsäure-(4), N-Methyl-N-phenylbenzylamin-sulfonsäure-(4), Methyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin**  $C_{14}H_{13}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Eintragen von 50 g Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) in 200 g Schwefelsäuremonohydrat und 1—2 stdg. Erwärmen auf dem Wasserbad (GNEHM,



SCHÖNHOLZER, J. pr. [2] 76, 502; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 39). — Krystallinisches Pulver. — Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht [4-Oxy-benzyl]-methylanilin (Bd. XIII, S. 607) (GN., SCH.). Überführung in eine Nitrosoverbindung und Darstellung von Oxazinfarbstoffen aus letzterer: BAYER & Co., D. R. P. 59034; *Frdl.* 3, 371. Kondensiert sich in wäßr. Lösung bei 110° mit Aldehyden (Benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd usw.) ohne Gegenwart von Kondensationsmitteln zu Sulfonsäuren von Leukotriphenylmethanfarbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782; *Frdl.* 2, 47). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 80095; *Frdl.* 4, 943. — Salze: GN., SCH.  $\text{KC}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NS}$ . Krystalle (aus Alkohol). —  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{NS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen. Löslich in Wasser von 98° zu ca. 100–105%, in Wasser von 20° zu 1,8%/.

11-Äthylanilino-toluol-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-N-phenyl-benzylamin-sulfonsäure-(4), Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch  $1\frac{1}{2}$ –2-stdg. Erhitzen von Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) mit 4–5 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat auf 110–120° (GNEHM, SCHÖNHOLZER, J. pr. [2] 76, 492; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 39). — Prismen mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ ; wird im Vakuum bei 110° wasserfrei; sintert bei 160–170° und verflüssigt sich gegen 190° (GN., SCH.). — Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung entstehen Azobenzol und Spuren von Benzoesäure; dabei tritt ein isonitrilartiger Geruch auf (GN., SCH.). Beim Verschmelzen des Kaliumsalzes mit Kaliumhydroxyd entsteht [4-Oxy-benzyl]-äthylanilin (Bd. XIII, S. 607) (GN., SCH.). Überführung in eine Nitrosoverbindung und Darstellung von Oxazinfarbstoffen aus letzterer: BAYER & Co., D. R. P. 59034; *Frdl.* 3, 371. Kondensiert sich in wäßr. Lösung bei 110° mit Aldehyden (Benzaldehyd, 4-Dimethylamino-benzaldehyd usw.) ohne Gegenwart von Kondensationsmitteln zu Sulfonsäuren von Leukotriphenylmethanfarbstoffen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782; *Frdl.* 2, 47). Über die Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen (z. B. Erioglaucin, Guineagrün, Nachtgrün) vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 62339; *Frdl.* 3, 117; GEIGY & Co., D. R. P. 89397, 90486, 93701, 94504; *Frdl.* 4, 184, 188; *Schultz, Tab.* No. 502, 503, 506, 529, 530. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 80895; *Frdl.* 4, 943; vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 50. — Salze: GN., SCH.  $\text{KC}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NS}$ . Krystalle (aus Alkohol) mit Krystallalkohol. Schwer löslich in kaltem Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{NS})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Feinschuppige Kryställchen. Löslich in heißem Wasser zu ca. 12%. 100 ccm Lösung enthalten bei 18° 0,276–0,295 g.

11-[N-Methyl-3-sulfo-anilino]-toluol-sulfonsäure-(4), N-Methyl-N-[3-sulfo-phenyl]-benzylamin-sulfonsäure-(4), N-Methyl-N-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3)  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. rauchender Schwefelsäure auf Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) in der Wärme (BAYER & Co., D. R. P. 68291, 69777; *Frdl.* 3, 39, 130). — Läßt sich durch Einw. von 4,4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung in 4,4''-Bis-dimethylamino-4-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2) (S. 855) überführen (B. & Co., D. R. P. 68291). — Die Alkalisalze sind in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich; das Calciumsalz und Bariumsalz sind in Wasser leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 68291).



11-[N-Äthyl-3-sulfo-anilino]-toluol-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-N-[3-sulfo-phenyl]-benzylamin-sulfonsäure-(4), N-Äthyl-N-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3)  $\text{C}_{15}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{NS}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei der Einw. rauchender Schwefelsäure auf Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) (BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 39). — Die Säure ist in Wasser leicht löslich; desgleichen lösen sich die Alkalisalze sehr leicht in Wasser, während sie in Alkohol und konz. Laugen schwer löslich sind (B. & Co., D. R. P. 69777). — Beim Schmelzen mit Natronkali entsteht ein die Rhodaminreaktion lieferndes Aminophenol (B. & Co., D. R. P. 69777). Läßt sich durch Einw. von 4,4'-Bis-dimethylaminobenzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Oxydation der entstandenen Leukoverbindung in 4,4''-Bis-dimethylamino-4-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2) (Echtsäureviolett 10 B; *Schultz, Tab.* No. 528) überführen (B. & Co., D. R. P. 68291; *Frdl.* 3, 130).

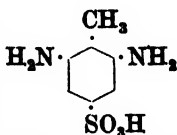
Dibenzylamin-disulfonsäure-(4,4')  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}_2 = \text{HN}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Aus Dibenzylamin (Bd. XII, S. 1035) und rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, A. 144, 317). — Dickflüssige, nicht krystallisierende Masse. —  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{NS}_2)_2$ . Krystallwarzen (aus Wasser mit Alkohol). Leicht löslich in Wasser.

N,N-Bis-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3)  $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NS}_2 = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Beim Erwärmen von Dibenzylanilin (Bd. XII, S. 1037) mit rauchender Schwefelsäure auf 80–85° (BAYER & Co., D. R. P. 69777; *Frdl.* 3, 40). — Die Salze sind in Wasser leicht löslich, dagegen in Alkohol und konz. Laugen schwer löslich.

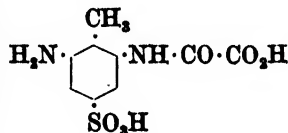


**4,4'-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol**  $C_{37}H_{35}O_3N_2S_2 = C_6H_5 \cdot C(OH)[C_6H_4 \cdot N(C_2H_5) \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H]_2$ . B. Man erhitzt Benzaldehyd mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin und Wasser auf  $110^\circ$  und oxydiert die entstandene Leukoverbindung mit Bleidioxyd und Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 50782; *Frdl.* 2, 47). — Natriumsalz. Ist in Wasser sehr leicht löslich, in Alkohol etwas schwerer. Starke Säuren färben die Lösung gelb; Alkalien entfärben die Lösung fast völlig. Wird als grüner Wollfarbstoff gebraucht (Guineagrün; *Schultz*, Tab. No. 502).

**2,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2,6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 112) mit Schwefelammonium (*SCHWANERT*, A. 186, 360; *BÜCKEL*, C. 1904 I, 1410). Aus 6-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 730) mit Zinn und Salzsäure (*MARCKWALD*, A. 274, 351). — Säulen. Schmilzt noch nicht bei  $280^\circ$  (*SCH.*). Löslich in 1470 Tln. Wasser von  $14^\circ$ , leichter in heißem, unlöslich in Alkohol (*SCH.*). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,7 \times 10^{-4}$  (*OSTWALD*, Ph. Ch. 3, 413). Läßt sich durch Behandlung des salzsauren Salzes mit Natriumnitrit unter Eiskühlung in die Bisdiazverbindung überführen (B.). Überführung in Amino-diazotoluolsulfonsäure: *Höchstes Farb.*, D. R. P. 152879; C. 1904 II, 271. Gibt mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure 7-Amino-8-methyl-chinolin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3445) (M.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *OEHLER*, D. R. P. 51662; *Frdl.* 2, 369; D. R. P. 65863, 70147; *Frdl.* 3, 740, 741; D. R. P. 83043, 86940; *Frdl.* 4, 992, 993; D. R. P. 109424; C. 1900 II, 297; D. R. P. 127447; C. 1903 I, 152; *DAHL & Co.*, D. R. P. 139127; C. 1903 I, 797. —  $Ba(C_7H_9O_2N_2S)_2 + 4 H_2O$ . Amorph. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (*SCH.*). —  $C_7H_{10}O_3N_2S + HCl + 2 H_2O$  (*SCH.*). Säulen. Löslich in Wasser (*SCH.*; B.) unter Dissoziation (*SCH.*). —  $C_7H_{10}O_3N_2S + HBr + 2 H_2O$  (*SCH.*). —  $2 C_7H_{10}O_3N_2S + H_2SO_4 + H_2O$ . Blätter (*SCH.*). —  $C_7H_{10}O_3N_2S + HNO_3 + H_2O$ . Nadeln. Löslich in Wasser, wenig in Alkohol (*SCH.*).



**[5-Sulfo-3-amino-2-methyl-phenyl]-oxamidsäure, 3-Amino-2-methyl-oxanilsäure-sulfonsäure-(5)**  $C_7H_{10}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) durch Erhitzen mit Oxalsäure in wäbr. Lösung (*SCHOELLKOPF*, *HARTFORD & HANNA*, D. R. P. 121746; C. 1901 II, 70). — Sehr wenig löslich in Wasser. Die in Wasser leicht lösliche Diazoverbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig; ihre Kombination mit R-Salz (Bd. XI, S. 288) färbt Wolle orange. — Calciumsalz. Leicht löslich in Wasser.



**3-Brom-2,6-diamino-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_9O_3N_2BrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen einer heißen Lösung von 10 Tln. 2,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) in 200 Tln. Wasser mit 4 Tln. Brom (*SCHWANERT*, A. 186, 364). — Tafeln oder Säulen. Schwer löslich in Wasser (*SCH.*). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $1,72 \times 10^{-4}$  (*OSTWALD*, Ph. Ch. 3, 413). Einw. von überschüssigem Brom: *SCH.* Einw. von nitrosen Gasen: *SCH.* —  $KC_7H_8O_2N_2BrS + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol; färbt sich beim Erhitzen über  $100^\circ$  dunkelblau (*SCH.*).



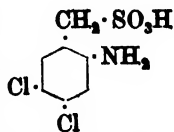
**2,6-Diamino-toluol-thiosulfonsäure-(4)**  $C_7H_{10}O_2N_2S_2 = (H_2N)_2C_6H_3(CH_3) \cdot SO_2 \cdot SH$ . B. Beim Eintragen des Chlorids der 2,6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 113) in konz. Ammoniumhydrosulfid; man verdunstet die stets ammoniakalisch zu haltende Lösung im Wasserbade und zersetzt den Rückstand durch Eisessig (*PERL*, B. 18, 67). Entsteht auch beim Behandeln der 2,6-Dinitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 13) mit Ammoniumhydrosulfid (P.). Aus 2,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 679) mit Schwefelammonium (P.). — Prismen (aus Wasser). Färbt sich bei  $152^\circ$  dunkel. 100 g der wäbr. Lösung enthalten bei  $13^\circ$  0,084 g Säure. Unlöslich in Alkohol und Äther. Liefert beim Kochen mit konz. Salzsäure 2,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) neben einem basischen Produkt. —  $NaC_7H_9O_2N_2S_2$  (bei  $120^\circ$ ). Zerfließliche Tafeln. Unlöslich in Alkohol. —  $AgC_7H_9O_2N_2S_2$ . Unlöslicher Niederschlag. —  $Pb(C_7H_9O_2N_2S_2)_2$ . Halbkugelige Drusen. Leicht löslich in Wasser.

**4. Aminoderivate der Toluol-sulfonsäure-(1')**  $C_7H_9O_3S = C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 116).

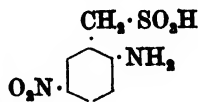
**2-Amino-toluol-sulfonsäure-(1')**, „2-Amino-benzylsulfonsäure“  $C_7H_9O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$ . B. Aus 2-Nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) durch Reduktion (*KALLE & Co.*, D. R. P. 93700; C. 1897 II, 1128) mit Eisen und Essigsäure (*MARCKWALD*, *FRÄHNE*,

**B. 31, 1856).** Aus 2-Nitro-benzylsulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-salzsaurer oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (WEISS, REITER, A. 355, 187). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Schwer löslich in Wasser (M., F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 93700, 108706; C. 1897 II, 1128; 1900 I, 1212. —  $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$  (M., F.; W., R.). Schuppen (aus Alkohol).

**4.5-Dichlor-2-amino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „4.5-Dichlor-2-amino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Aus der durch aufeinander folgendes Chlorieren und Nitrieren der 4-Chlor-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 117) erhältlichen (nicht näher beschriebenen) 4.5-Dichlor-2-nitro-benzylsulfonsäure durch Reduktion (Höchstes Farbw., D. R. P. 163055; C. 1905 II, 1143). — Krystalle (aus Wasser). — Läßt sich durch Austausch der Amino-Gruppe gegen Chlor in 2.4.5-Trichlor-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 117) überführen.



**5-Nitro-2-amino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „5-Nitro-2-amino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Aus 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit 24%igem Ammoniak auf 150° unter Druck (H. F., D. R. P. 150366; C. 1904 I, 1307). — Ammoniumsalz. Gelbe Krystalle.



**5-Nitro-2-anilino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „5-Nitro-2-anilino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . **B.** Aus 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin und Wasser auf 140° (H. F., D. R. P. 150366; C. 1904 I, 1307). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser, durch Kochsalz fällbar.

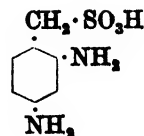
**5-Nitro-2-o-toluidino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „5-Nitro-2-o-toluidino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . **B.** Aus 6-Chlor-3-nitro-benzylsulfonsäure durch Erhitzen des Natriumsalzes mit o-Toluidin und Wasser auf 140° (H. F., D. R. P. 150366; C. 1904 I, 1307). — Natriumsalz. Gelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser.

**3-Amino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „3-Amino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . **B.** Durch Reduktion der in Alkohol gelösten 3-Nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) mit Schwefelammonium (PURGOTTI, MONTE, G. 30 II, 254). Aus 3-Nitro-benzylsulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in alkoholisch-salzsaurer oder alkoholisch-schwefelsaurer Lösung (WEISS, REITER, A. 355, 191). — Tafeln (aus Wasser). Zersetzt sich bei höherer Temperatur (P., M.). Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther (P., M.). Reagiert stark sauer (P., M.). —  $\text{NaC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Blättchen (aus Alkohol) (W., R.).

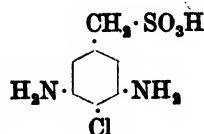
**4-Amino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „4-Amino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . **B.** Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung von 4-Nitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 118) in überschüssigem Ammoniak (MOHR, A. 221, 219; vgl. KALLÉ & Co., D. R. P. 93700; *Frdd.* 4, 777). Aus 4-Nitro-benzylsulfonsäure durch elektrolytische Reduktion in verd. Schwefelsäure oder in verd. Essigsäure (WEISS, REITER, A. 355, 181). — Prismen oder Nadeln. 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 11° 0,0965 Tle. (M.). Unlöslich in Alkohol (M.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,34 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 618). Gibt mit nitrosen Gasen in Wasser 4-Diazo-benzylsulfonsäure  $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$  (Syst. No. 2202), die beim Verkochen mit Wasser 4-Oxy-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 281) liefert (M.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 93700; *Frdd.* 4, 777; D. R. P. 108706; C. 1900 I, 1212; DAHL & Co., D. R. P. 55138; *Frdd.* 2, 386. —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS} + 2\frac{1}{2}(\text{?})\text{H}_2\text{O}$ . Prismen oder Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (M.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{NS})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (M.).

**4 oder 2-Nitro-2 oder 4-amino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „4 oder 2-Nitro-2 oder 4-amino-benzylsulfonsäure“**  $\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . **B.** Beim Behandeln von 2.4-Dinitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 119) mit Schwefelammonium (MOHR, A. 221, 226). — Nadeln (aus der Lösung des Kaliumsalzes durch Essigsäure). Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem. —  $\text{KC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ . Purpurrote wetzsteinförmige Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol. —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{N}_2\text{S})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Blätter oder Nadeln.

**2,4-Diamino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „2,4-Diamino-benzylsulfonsäure“**  $C_7H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln der ammoniakalischen Lösung von 2,4-Dinitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 119) mit Schwefelwasserstoff (MOHR, A. 221, 228). — Nadeln (aus Wasser). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.



**4-Chlor-3,5-diamino-toluol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „4-Chlor-3,5-diamino-benzylsulfonsäure“**  $C_7H_9O_3N_2ClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus der 4-Chlor-3,5-dinitro-benzylsulfonsäure (Bd. XI, S. 119) durch Eisen und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134988; O. 1902 II, 1372). — Weiße Nadelchen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser und in Alkalien. WäBr. Eisenchlorid gibt Rotfärbung, welche allmählich durch Violett in Blau übergeht.



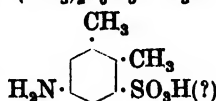
### 3. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_8H_{10}O_3S$ .

1. **Aminoderivat einer Äthylbenzolsulfonsäure**  $C_8H_{10}O_3S = C_2H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

**2-Amino-1-äthyl-benzol-eso-sulfonsäure**  $C_8H_{11}O_3NS = H_2N \cdot C_6H_3(C_2H_5) \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von 2-Acetamino-1-äthyl-benzol (Bd. XII, S. 1090) mit konz. Schwefelsäure (PAUCKSCH, B. 17, 2803). — Nadeln (aus Wasser).

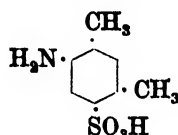
2. **Aminoderivat der o-Xylol-sulfonsäure-(3?)**  $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ .

**5-Amino-o-xylol-sulfonsäure-(3?)<sup>1</sup>**  $C_8H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des N,N'-Bis-[3,4-dimethyl-phenyl]-harnstoffs (Bd. XII, S. 1104) mit konz. Schwefelsäure (CAZENEUVE, MOREAU, Bl. [3] 19, 24). — Löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Benzol.



3. **Aminoderivate der m-Xylol-sulfonsäure-(4)**  $C_8H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 123).

**6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4)**  $C_8H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1111) durch 2-stdg. Erhitzen mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen Volumen schwach rauchender Schwefelsäure auf 140–150° (JACOBSEN, LEDDERBOGE, B. 18, 193; vgl. DEUMELANDT, Z. 1886, 22; NOELTING, KOHN, B. 19, 138). Aus asymm. m-Xylidin und rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt in Kältemischung (ZINCKE, MAURÉ, A. 339, 215 Anm.). Bei 1-stdg. Erhitzen von 6 g saurem Sulfat des asymm. m-Xylidins mit 24 ccm konz. Schwefelsäure auf 190° (JUNGHAHN, Ch. I. 26, 57). Entsteht neben 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (S. 735) beim Eintropfen von asymm. m-Xylidin in heiße Chlorsulfonsäure (JU., B. 35, 3749). Durch Erhitzen von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) mit 1,5 Tln. rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt auf 140° und Kochen der erhaltenen Lösung mit Wasser (MOODY, Chem. N. 65, 60). Beim Erhitzen von N,N'-Bis-[2,4-dimethyl-phenyl]-harnstoff (Bd. XII, S. 1120) mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 160° (CAZENEUVE, MOREAU, Bl. [3] 19, 23). Aus 6-Nitro-m-xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 125) mit Schwefelammonium (JA., L.). — Prismen oder Nadeln (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb 290°, ohne zu schmelzen (MOODY; vgl. JA., L.). 100 g wäBr. Lösung enthalten bei 15° 0,2942 g Säure (SARTIG, A. 230, 334). Löst sich bei 0° in 362,3 Tln. und bei 100° in 136,3 Tln. Wasser (JA., L.). Löslich in 140 Tln. siedendem Wasser und 460 Tln. kaltem Wasser (C., MOR.). Unlöslich in Alkohol, Chloroform und Benzol (C., MOR.; MOODY). — Liefert beim Versetzen der Lösung ihres Kaliumsalzes mit verd. Kaliumpermanganatlösung 2,4,2',4'-Tetramethylazobenzol-disulfonsäure-(5,5') (Syst. No. 2153) (JA., L.). Gibt mit Salpetersäure 2-Nitro-6-diazo-m-xylol-sulfonsäure-(4)  $C_8H_7O_5N_5S$  (Syst. No. 2202) (Z., MAURÉ). —  $NaC_8H_9O_3NS + H_2O$ . Tafeln (JA., L.); Blättchen; sehr leicht löslich in Wasser (MOODY). —  $KC_8H_9O_3NS + H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich (JA., L.). —  $Ba(C_8H_9O_3NS)_2 + H_2O$ . Warzen, aus mikroskopischen Nadeln bestehend. Äußerst leicht löslich (JA., L.). —  $Ba(C_8H_9O_3NS)_2 + 2H_2O$  (S.; N., K.). Zu Warzen vereinigte Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.).



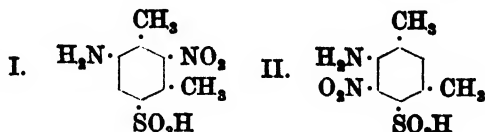
**6-Acetamino-m-xylol-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ . B. Durch Eintragen von Acet-asymm.-m-xylidid (Bd. XII, S. 1118) in rauchende Schwefelsäure (JUNGHAHN, B. 33, 1365). — Quadratische Säulen (aus konzentrierter wäBriger Lösung durch Salzsäure), Tafeln (aus verdunstendem Wasser). Enthält 2  $H_2O$ .

<sup>1</sup>) Zur Konstitution vgl. auch die nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von SIMONSEN (Soc. 103 [1913], 1145, 1153).

5(P) - Brom - 6 - amino - m - xylol - sulfonsäure - (4)  $C_8H_{10}O_2NBrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt eine Lösung der 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) in Natronlauge mit einer Lösung von Brom in Natronlauge und säuert an (NOELTING, KOHN, B. 19, 140). — Nadeln (aus kochendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol.

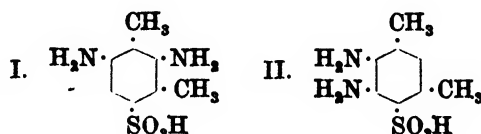


2 oder 5 - Nitro - 6 - amino - m - xylol - sulfonsäure - (4)  $C_8H_{10}O_4N_2S$ , Formel I oder II. B. Man gießt allmählich die Lösung von 1 Mol.-Gew. höchst konzentrierter Salpetersäure in der 4fachen Menge konz. Schwefelsäure in eine eiskalte Lösung von 1 Mol.-Gew.

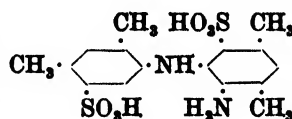


6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) in der 10fachen Menge konz. Schwefelsäure und fällt die Lösung mit Wasser (SARTIG, A. 230, 338). — Nadeln (aus Wasser). Kaum löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Verändert sich nicht beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 225°. —  $KC_8H_9O_4N_2S + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser. —  $Ba(C_8H_9O_4N_2S)_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Schwefelgelbe Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol. —  $Pb(C_8H_9O_4N_2S)_2 + H_2O$ . Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

2,6- oder 5,6-Diamino-m-xylol-sulfonsäure - (4)  $C_8H_{11}O_2N_2S$ , Formel I oder II. B. Beim Kochen der 2- oder 5-Nitro-6-amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (SARTIG, A. 230, 343). — Prismen (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. Die wäbr. Lösung wird durch Eisenchlorid weinrot gefärbt. —  $KC_8H_{11}O_2N_2S + H_2O$ . Prismen. —  $Ba(C_8H_{11}O_2N_2S)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $Pb(C_8H_{11}O_2N_2S)_2$ . Prismen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. —  $C_8H_{11}O_2N_2S + HCl + H_2O$ . Prismen. Unlöslich in Alkohol. Beim Abdampfen der wäbr. Lösung entweicht alle Salzsäure.

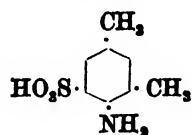


6'-Amino-2,4,3',5'-tetramethyl-diphenylamin-disulfonsäure - (5,2')  $C_{18}H_{20}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,4,2',4'-Tetramethyl-azobenzol-disulfonsäure - (5,5') (Syst. No. 2153) und Salzsäure (D: 1,19) bei 160° (ZINKE, KUCHENBECKER, A. 330, 58). — Gelbe Nadeln mit 1  $H_2O$  (aus verd. Salzsäure). Leicht löslich in Wasser, schwerer in verd. Salzsäure.



4. Aminoderivate der m-Xylol-sulfonsäure - (5)  $C_8H_{10}O_2S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 126).

4-Amino-m-xylol-sulfonsäure - (5)  $C_8H_{11}O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus asymm. m-Xylidin (Bd. XII, S. 1112) und 1 Mol.-Gew. 100%iger Schwefelsäure durch 6-stdg. Erhitzen auf 185—195° (ARMSTRONG, WILSON, Chem. N. 83, 46). Man erhitzt das saure Sulfat des asymm. m-Xylidins auf 160°, dann unter Einleiten eines Kohlendioxidstroms oder Luftstroms auf 220° und hält 1 Stde. bei dieser Temperatur (JUNGHAHN, Ch. I. 26, 57).

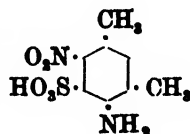


4-Amino-m-xylol-sulfonsäure - (5) entsteht ferner durch Erhitzen von 1 Mol.-Gew. asymm. m-Xylidin mit 1 Mol.-Gew. konz. Schwefelsäure auf 210—230° im Vakuum, sowie durch Erhitzen des neutralen Sulfats des asymm. m-Xylidins für sich auf 180—200° im Vakuum, oder mit 4 Gew.-Tln. asymm. m-Xylidin auf 210—220° ohne Anwendung des Vakuums (J., B. 35, 3749). Durch Einw. von Chlorsulfonsäure auf asymm. m-Xylidin in der Siedehitze, neben 6-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(4) (J., B. 35, 3749). Durch Erhitzen der 2,4-Dimethyl-phenyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1124) auf 200—210°, zuletzt 220—230° (J., B. 35, 3748; vgl. Ch. I. 26, 59) oder ihres Ammoniumsalzes auf 220° (J., B. 35, 3748). — Quadratische Stäbchen oder Tafeln (aus heißem Wasser); verkohlt bei starkem Erhitzen, ohne zu schmelzen; löslich in 250 Tln. Wasser bei 0° und in ca. 28,5 Tln. Wasser bei 100°, unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (J., B. 35, 3751). — Durch Brom wird die Sulfogruppe leicht ersetzt (A., W.). 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) liefert mit salpetriger Säure 4-Di-azo-m-xylol-sulfonsäure-(5)  $C_8H_9O_4N_5S$  (Syst. No. 2202) (J., B. 35, 3752). Liefert beim Nitrieren mit Salpeterschwefelsäure 6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (J., B. 35, 3753). Wird beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure im Druckrohr auf 150—155° zum größten Teil in asymm. m-Xylidin und Schwefelsäure gespalten (J., B. 35, 3751). — Salze: J., B. 35,

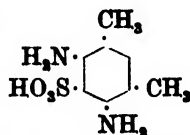
3751. —  $NaC_6H_{10}O_3NS$ . Blättchen. —  $KC_6H_{10}O_3NS$ . Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Alkohol und Äther. — Silbersalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. —  $Ba(C_6H_{10}O_3NS)_2 + 2H_2O$ . Quadratische Tafeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in Wasser. —  $Pb(C_6H_{10}O_3NS)_2$ . Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Acetamino-m-xylol-sulfonsäure-(5)  $C_{10}H_{12}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht aus dem Kaliumsalz der 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) und Essigsäureanhydrid (ARMSTRONG, WILSON, *Chem. N.* 83, 46). —  $KC_{10}H_{12}O_4NS$ . Nadeln (aus Alkohol).

6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5)  $C_6H_{10}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) in konz. Schwefelsäure mit Salpeterschwefelsäure (JUNGHAHN, *B.* 35, 3758). — Weiße Nadeln mit  $1H_2O$  (aus verd. Ammoniak durch Salzsäure). Löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. — Spaltet beim Erhitzen mit verd. Salzsäure leicht die Sulfogruppe ab, unter Bildung von 6-Nitro-4-amino-m-xylol (Bd. XII, S. 1129). —  $KC_6H_9O_5N_2S + H_2O$ . Goldgelbe Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

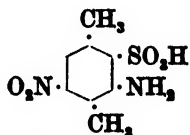


4,6-Diamino-m-xylol-sulfonsäure-(5)  $C_6H_{10}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 6-Nitro-4-amino-m-xylol-sulfonsäure-(5) (s. o.) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,12) (JUNGHAHN, *B.* 35, 3764). — Nadeln (aus heißem Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, unlöslich in Äther. Gibt mit Eisenchlorid in der Kälte keine, beim Erwärmen eine rotbraune Färbung. —  $KC_6H_{11}O_5N_2S$ . Hellgelbe Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $Ba(C_6H_{11}O_5N_2S)_2 + H_2O$ . Quadratische Tafeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

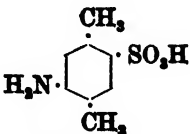


5. Aminoderivate der p-Xylol-sulfonsäure-(2)  $C_6H_{10}O_3S = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 127).

5-Nitro-3-amino-p-xylol-sulfonsäure-(2)  $C_6H_{10}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2,3,5-Trinitro-p-xylol (Bd. V, S. 389) mit alkoh. Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid (BLANKSMA, *R.* 24, 49). — Farblose Krystalle. Zersetzt sich bei  $260^\circ$ ; schwer löslich in Wasser und anderen gewöhnlichen Lösungsmitteln (B., *R.* 24, 49). — Liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 2,6-Diamino-p-xylol (Bd. XIII, S. 188) (B., *R.* 24, 325). Gibt bei 3-stdg. Erhitzen mit Wasser im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  6-Nitro-2-amino-p-xylol (Bd. XII, S. 1141) (B., *R.* 24, 49).

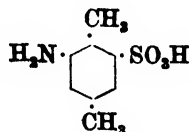


5-Amino-p-xylol-sulfonsäure-(2)  $C_6H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt 50 g p-Xylidin (Bd. XII, S. 1135) mit 45 g Schwefelsäure von 66° B $\phi$  5—6 Stdn. auf  $230^\circ$  oder behandelt p-Xylidin mit rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (NOELTING, KOHN, *B.* 19, 141; vgl. NOELTING, WITT, FOREL, *B.* 18, 2664). Aus saurem p-Xylidinsulfat durch Erhitzen unter Durchleiten eines Gas- oder Luftstromes (JUNGHAHN, *Ch. I.* 26, 58). — Leicht löslich in Wasser (N., W., F.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $4,4 \times 10^{-4}$  (OSTWALD, *Ph. Ch.* 3, 411). — Bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes entsteht p-Xylidin (N., W., F.). Durch Oxydation mit Chromsäure entsteht p-Xylochinon (Bd. VII, S. 658) (N., K.; J.). Durch Versetzen der wäbr. Lösung des Natriumsalzes mit einem 2 Mol.-Gew. Brom entsprechenden Bromid-Bromat-Gemisch und Ansäuern der Lösung entsteht 3,5-Dibrom-2-amino-p-xylol (Bd. XII, S. 1140) (N., K.). Mit salpetriger Säure entsteht 5-Diazo-p-xylol-sulfonsäure-(2)  $C_6H_9O_5N_3S$  (Syst. No. 2202) (N., K.). Beim Eintragen in Salpetersäure (D: 1,51) unter Kühlung entstehen 3,5-Dinitro-2-nitramino-p-xylol (Syst. No. 2219) und 3,5-Dinitro-p-xylol-2-diazoniumnitrat, das sich durch Kochen seiner wäbr. Lösung in 5,7-Dinitro-6-methyl-indazol (Syst. No. 3474) überführen läßt (ZINCKE, ELLENBERGER, *A.* 339, 206). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht 5,8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 3378) (NOELTING, FRÜHLING, *B.* 21, 3157). —  $NaC_6H_{10}O_3NS$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser (N., K.). —  $Ba(C_6H_{10}O_3NS)_2 + 7H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser (N., K.).

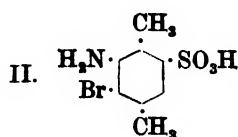
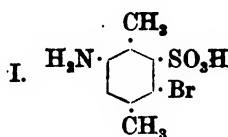


**5-Acetamino-p-xylo-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_{13}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ .  
*B.* Durch langsames Eintragen von 40 g Acet-p-xylylid (Bd. XII, S. 1137) in 130 g rauchende Schwefelsäure (20% Anhydrid) und 2—3 stdg. Erwärmen der Lösung auf 40° (JUNGHAHN, *B.* 33, 1364). — Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O (aus warmem Wasser durch rauchende Salzsäure). Wird bei 100° wasserfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol, schwer in Eisessig, unlöslich in Äther.

**6-Amino-p-xylo-sulfonsäure-(2)**  $C_8H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt p-Xylo-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 127) mit 2½ Tln. rauchender Salpetersäure und reduziert die entstandene Nitroverbindung durch Schwefelammonium oder Zinnchlorür und Salzsäure (NOELTING, KOHN, *B.* 19, 143). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (N., K.). — Liefert mit Chromsäure kein Xylochinon (N., K.). Beim Erhitzen mit Nitrobenzol, Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht 5.8-Dimethyl-chinolin-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 3378) (NOELTING, FRÜHLING, *B.* 21, 3156).



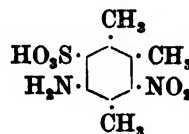
**3 oder 5-Brom-6-amino-p-xylo-sulfonsäure-(2)**  $C_8H_{10}O_3NBrS$ , Formel I oder II. *B.* Durch Behandeln der 6-Amino-p-xylo-sulfonsäure-(2) mit Brom (NOELTING, KOHN, *B.* 19, 143). — Blättchen (aus siedendem Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser. —  $KC_8H_9O_3NBrS$ .



#### 4. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_6H_{11}O_3S$ .

1. **Aminoderivate der 1.2.4-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6)**  $C_9H_{11}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 134). Vgl. auch No. 3, S. 738.

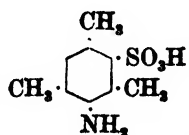
**3-Nitro-5-amino-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Nitro-5-amino-pseudocumol-sulfonsäure-(6)**  $C_9H_{11}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus *eso*-Trinitro-pseudocumol (Bd. V, S. 405) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende alkoholisch-ammoniakalische Lösung (MAYER, *B.* 19, 2313; 20, 966, 970) oder durch Erwärmen mit Natriumhydrosulfid oder Natriumsulfid in Alkohol auf dem Wasserbad (BLANKSMA, *R.* 24, 47). Bei 4 stdg. Erhitzen des schwefelsauren 3-Nitro-5-amino-pseudocumols (Bd. XII, S. 1158) mit Chlorsulfonsäure auf 165° (M., *B.* 20, 968). — Blättchen (aus salzsäurehaltigem Wasser). Zersetzt sich bei 240—260° (M., *B.* 20, 968). Unlöslich in Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff und Eisessig, löslich in heißem Wasser (M., *B.* 19, 2313). — Liefert mit salpetriger Säure 3-Nitro-5-diazo-pseudocumol-sulfonsäure-(6)  $C_9H_9O_5N_3S$  (Syst. No. 2202) (M., *B.* 20, 2066). Gibt beim Erhitzen mit Wasser im Druckrohr auf 180° (M., *B.* 20, 967; B.) sowie beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° (M., *B.* 20, 967) 3-Nitro-5-amino-pseudocumol und Schwefelsäure. Bei der Einw. von Brom in Eisessig entsteht 6-Brom-3-nitro-5-amino-pseudocumol (Bd. XII, S. 1158) (B.). — Salze: M., *B.* 20, 968. Die Salze sind meist undeutlich kristallinisch.  $NaC_9H_{10}O_5N_2S$ . —  $Ca(C_9H_{10}O_5N_2S)_2$ . —  $Ba(C_9H_{10}O_5N_2S)_2$ .



**3-Nitro-5-acetamino-1.2.4-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 3-Nitro-5-acetamino-pseudocumol-sulfonsäure-(6)**  $C_{11}H_{14}O_6N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6(NO_2)(CH_3)_3 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Kochen von 1 Tl. 3-Nitro-5-amino-pseudocumol-sulfonsäure-(6) mit 10—15 Tln. Essigsäureanhydrid (MAYER, *B.* 20, 970). — Amorpher Niederschlag (aus Alkohol durch Äther). Schmilzt unter Zersetzung bei etwa 230°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther.

2. **Aminoderivat der 1.3.5-Trimethyl-benzol-sulfonsäure-(2)**  $C_9H_{11}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 135). Vgl. auch No. 3, S. 738.

**4-Amino-1.3.5-trimethyl-benzol-sulfonsäure-(2), *eso*-Amino-mesitylen-*eso*-sulfonsäure**  $C_9H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von *eso*-Nitro-mesitylen-*eso*-sulfonsäure (Bd. XI, S. 137) mit Schwefelammonium (ROSE, *A.* 164, 70). — Nadeln oder Prismen mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Verliert das Kristallwasser über Schwefelsäure. Schwer löslich in kaltem Wasser, viel leichter in heißem. Ziemlich löslich in heißem Alkohol. —  $Mg(C_9H_{10}O_3NS)_2 \cdot 3H_2O$ . —  $Ba(C_9H_{10}O_3NS)_2$  (bei 165°). Warzen. In Wasser leicht löslich. —  $Zn(C_9H_{10}O_3NS)_2 \cdot 5H_2O$ . Blättchen. In Wasser leicht löslich. —  $Pb(C_9H_{10}O_3NS)_2 \cdot H_2O$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser.





3. *Aminoderivat einer Trimethyl-benzol-sulfonsäure*  $C_6H_{13}O_3S = (CH_3)_3C_6H_2 \cdot SO_3H$  von ungewisser Struktur.

N.N'-Bis-[*eso*-sulfo-*eso*-dimethyl-benzyl]-succinamid  $C_{22}H_{28}O_4N_2S_2 = [-CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_4(CH_3)_2 \cdot SO_3H]_2$ . B. In die mit Eis gekühlte Lösung von 5,04 g m-Xylol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 123) in 20 g konz. Schwefelsäure trägt man 2 g Bis-[oxymethyl]-succinamid (Bd. II, S. 615) ein und gießt die Reaktionsmasse nach 3 Tagen auf Eis (EINHORN, D. R. P. 156398; C. 1905 I, 55). — Nadeln. Schmilzt noch nicht bei  $260^\circ$ .

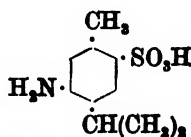
## 5. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_{14}O_3S$ .

1. *Aminoderivat einer 1-Methyl-3-isopropyl-benzol-*eso*-sulfonsäure*  $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

6-Amino-1-methyl-3-isopropyl-benzol-*eso*-sulfonsäure, 6-Amino-m-cymol-*eso*-sulfonsäure  $C_{10}H_{14}O_3NS = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)[CH(CH_3)_2] \cdot SO_3H$ . B. Beim Auflösen von 6-Amino-m-cymol (Bd. XII, S. 1170) in rauchender Schwefelsäure (KELBE, WARTH, A. 221, 177). — Nadeln. Äußerst löslich in Wasser, schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther und Petroläther. —  $Ba(C_{10}H_{14}O_3NS)_2$ . Nadeln. Löslichkeiten wie die der freien Säure.

2. *Aminoderivate der 1-Methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure* - (2)  $C_{10}H_{14}O_3S = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 140).

5-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure - (2), 5-Amino-p-cymol-sulfonsäure-(2)  $C_{10}H_{14}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1 Tl. schwefelsaurem 3-Amino-p-cymol (Bd. XII, S. 1171) mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure auf  $160-165^\circ$  (WIDMAN, B. 19, 246). — Prismen oder Blättchen. Ist nach Erhitzen auf  $110-115^\circ$  wasserfrei und schmilzt noch nicht bei  $260^\circ$ . Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Alkohol. — Bariumsalz. Amorph. Äußerst löslich in Wasser und Alkohol.

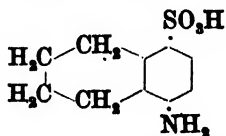


6-Amino-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure - (2), 6-Amino-p-cymol-sulfonsäure-(2)  $C_{10}H_{14}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 6-Nitro-p-cymol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 141) mit Schwefelammonium (ERRERA, G. 19, 537). — Prismen oder Tafeln mit  $1 H_2O$ . Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (E., G. 19, 538). —  $Pb(C_{10}H_{14}O_3NS)_2 + 4 H_2O$ . Warzen (E., G. 21 I, 68).



## b) Aminoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-8}O_3S$ .

8-Amino-naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5), 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)  $C_{10}H_{12}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus str. Tetrahydro- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1197) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf  $160-170^\circ$  (MORGAN, MICKLETHWAIT, WINFIELD, Soc. 85, 755). — Prismen mit  $1 H_2O$  (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser. Läßt sich durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung mit Zinn und Salzsäure und Kochen des entstandenen Hydrazinderivates mit Kupfersulfat in Naphthalin-tetrahydrid-(1.2.3.4)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 154) überführen. Reagiert mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in alkal. Lösung unter Bildung der Diazoaminoverbindung  $O_2N \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot C_{10}H_{10} \cdot SO_3H$  (Syst. No. 2237). —  $NaC_{10}H_{12}O_3NS + 2 H_2O$ . —  $Ba(C_{10}H_{12}O_3NS)_2 + 3 H_2O$ . Krystallinische Krusten (aus Wasser).



## c) Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_nH_{2n-12}O_3S$ .

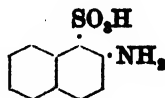
### 1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{10}H_8O_3S$ .

1. *Aminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure*-(1)  $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 155). Vgl. auch No. 3, S. 769.

#### Monoaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1).

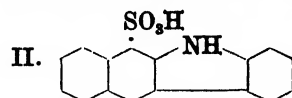
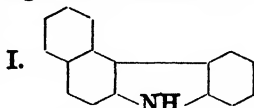
##### 2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1).

2-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1), Tobiassche Säure  $C_{10}H_8O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben wenig  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) beim 20-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281) mit 4–5 Tln.



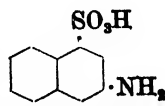
Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

15–20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck auf 220–230° (TOBIAS, D. R. P. 74688; *Frdl.* 3, 443). Entsteht schon bei weit niedrigerer Temperatur aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(1) beim Erhitzen mit Ammoniumsulfidlösung und wäßr. Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] 70, 357; vgl. B., *J. pr.* [2] 69, 66, 69, 88). — Wasserfreie Blätter (aus heißer Lösung der Salze durch Salzsäure) oder wasserhaltige Nadeln (aus verdünnten Lösungen). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser (T.). Grad der Farbveränderung von Methylo- orange durch Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) als Maß der Affinität: VEELEY, *Soc.* 91, 170. — Das Natriumsalz geht beim Erhitzen auf 230° in das Natriumsalz der  $\beta$ -Naphthyl-sulfamid- säure (Bd. XII, S. 1307) über (T.). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) läßt sich nach dem SANDMEYERschen Verfahren in 2-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 159) über- führen (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 73, 54). Gibt bei der Sulfurierung mit 4 Tln. kalter rauchender Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_2$ -Gehalt) Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786) (A., W., *Chem. N.* 73, 55). Läßt sich durch Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfid- lösung und Behandlung des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* 54 [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* 60 [1927], 209) mit Natronlauge in das Benzocarbazol der Formel I (Syst. No. 3090) und hauptsächlich in die Benzocarbazolsulfonsäure der For- mel II (Syst. No. 3378) überführen (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] 81, 6, 27, 28; vgl. auch B., SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 414, 416; FRIEDLÄNDER, *B.* 54 [1921], 620). — Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Litholrot und ähnlicher Lackfarbstoffe; vgl. darüber: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 112833; *C.* 1900 II, 552; Höchster Farb., D. R. P. 205080; *C.* 1909 I, 481; Schultz, *Tab.* No. 173, 179. — Natriumsalz. Blättchen mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser oder verd. Alkohol) (T.).

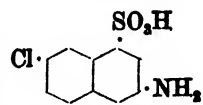


### 3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihr Derivat.

3-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfon- säure-(4)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 282) mit Ammoniak unter Druck (KALLÉ & Co., D. R. P. 78603; *Frdl.* 4, 535). — Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus viel Wasser). — Gibt beim Erhitzen mit 60%iger Natronlauge im Autoklaven auf 230–280° o-Toluylsäure (Bd. IX, S. 462) (K. & Co., D. R. P. 79028; *Frdl.* 4, 147; vgl. FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* 29, 1611). Die Diazoverbindung bildet gelbe, in Wasser ziemlich schwer lösliche Nadeln (K. & Co., D. R. P. 78603). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(4) reagiert mit Diazo- verbindungen unter Bildung von Farbstoffen (K. & Co., D. R. P. 78603). — Natriumsalz. Schuppen mit 4  $\text{H}_2\text{O}$ . Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die wäßr. Lösung fluoresci- ert violett (K. & Co., D. R. P. 78603). — Kaliumsalz. Nadelchen mit  $1\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$  (K. & Co., D. R. P. 78603).

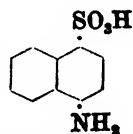


7-Chlor-3-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 6-Chlor-naph- thylamin-(2)-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_2\text{NClS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 7-Chlor-3-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169) durch Reduktion mit Eisenpulver und Essigsäure (JACCHIA, *A.* 323, 129). — Nadeln oder Prismen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, etwas löslich in heißem Wasser. — Bariumsalz. Blättchen. Sehr leicht löslich in Wasser.



### 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfon- säure-(4), Naphthionsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid in wäßrig-alkoholischer Lösung neben  $\alpha$ -Naphthyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1254) (PIRA, *A.* 78, 31). Aus 1-Nitro-naphthalin bei der Behandlung mit Natriumhydrosulfid  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  in Gegenwart von Trinatriumphosphat in Wasser bei 60–75°, neben  $\alpha$ -Naphthylamin und wenig  $\alpha$ -Naphthyl-sulfamidsäure (SEYERWITZ, BLOCH, *Bl.* [4] 1, 325). Aus 1-Nitro-naphthalin durch Reduktion mit Zinkstaub in wäßrig-alkoholischer Lösung unter Zusatz von Äther und etwas Sublimat und Behandlung der erhaltenen Lösung mit schwefliger Säure (BRETSCHNEIDER, *J. pr.* [2] 55, 299). Durch Erhitzen von 4-Chlor- oder 4-Brom-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160, 164) mit 25%igem Ammoniak auf 200–210° (OEHLER, D. R. P. 72336; *Frdl.* 8, 435). Beim Behandeln von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) mit Schwefelammonium (CLAY, *B.* 23, 960). Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(1)-sulfon- säure-(4) (Bd. XI, S. 271) beim Erhitzen mit Ammoniumsulfid und Ammoniak in wäßr. Lösung auf 100–150° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 117471; *C.* 1901 I, 349). Aus  $\alpha$ -Naphthyl- amin (Bd. XII, S. 1212) beim Erhitzen mit der äquimolekularen Menge konz. Schwefelsäure auf 180–200° (NEVILL, WINTER, *B.* 13, 1948; vgl. WITT, *B.* 19, 56), mit 3 Tln. konz. Schwefelsäure auf 130° (WITT, *B.* 19, 578 Anm. 2; vgl. hierzu ERDMANN, *A.* 275, 192) oder



mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure bis zur Löslichkeit des Gemisches in Alkali (WITT, B. 19, 56, 57). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) entsteht neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) beim vorsichtigen Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthylamin mit rauchender Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, B. 7, 1368; vgl. WITT, B. 19, 581; SCHULTZ, B. 20, 3161). Entsteht auch beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin mit 3 Tln. Kaliumdisulfat auf 200° (BISCHOFF, B. 23, 1914). — Technische Darstellung: G. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, Bd. I [Braunschweig 1926], S. 360.

Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Bildung von Kohle (PIRIA, A. 78, 36; SCHMIDT, SCHAAL, B. 7, 1368). 1 Tl. der Säure löst sich bei 10° in 3448,2 Tln., bei 20° in 3225,8 Tln., bei 50° in 1694,8 Tln. und bei 100° in 438,5 Tln. Wasser (DOLLESKI, C. 1905 I, 1233; B. 38, 1836). Ist in Alkohol kaum löslich (PIRIA). Die Lösungen der Naphthionsäure, sowie die ihrer Salze fluorescieren stark (SCHMIDT, SCHAAL; vgl. PIRIA). Das Natriumsalz zeigt in verdünnter wässriger Lösung eine starke, violettblaue Fluorescenz (WITT, B. 19, 57). Verminderung der Fluorescenz stark verdünnter Lösungen des Natriumsalzes durch Zusatz von organischen Verbindungen: PINNOW, J. pr. [2] 66, 283, 293. Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1257,0 Cal. (ERDMANN, A. 275, 263). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 624.

Bei der Oxydation von Naphthionsäure mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure unter Kühlung wird eine kleine Menge  $\alpha$ -Naphthochinon (Bd. VII, S. 724) gebildet (MONNET, REVERDIN, NOELTING, B. 12, 2306; vgl. dazu PIRIA, A. 78, 37; SCHM., SCHA.). Die Lösung von naphthionsaurem Natrium gibt mit einigen Tropfen Eisenchlorid eine lehmfarbige Fällung, die beim Kochen sich nicht verändert; mit überschüssigem Eisenchlorid erhält man in der Wärme eine dunkelbraune Lösung (ERDM., A. 247, 314). Naphthionsäure wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefeldioxyd übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3032). Naphthionsäure bleibt beim Eindampfen mit Alkalilauge unverändert (PIRIA; SCHM., SCHA.). Beim Erhitzen der naphthionsauren Alkalisalze auf 200° bis 250° (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 56563; *Frdl.* 2, 269; vgl. CLEVE, B. 24, 3472) entstehen die Alkalisalze der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757); daneben werden Ammoniak, Alkalisulfat,  $\alpha$ -Naphthylamin,  $\alpha,\alpha$ -Dinaphthylamin (Bd. XII, S. 1226), Naphthylamin-disulfonsäuren und geringe Mengen eines Farbstoffes gebildet (ERDMANN, A. 275, 225). Bei 8–10-stdg. Erhitzen von Naphthionsäure mit 50%iger Natronlauge im Autoklaven auf 240–260° entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 46307; *Frdl.* 2, 252). Naphthionsäure gibt beim Erhitzen mit Schwefelnatrium einen braunen Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 190695; C. 1907 II, 2011). Naphthionsäure verändert sich beim Erhitzen mit konz. Salzsäure nicht (PIRIA). Behandelt man eine wässr. Lösung von naphthionsaurem Natrium bei 95–100° mit schwefliger Säure oder erwärmt man die wässr. Lösung des Salzes mit Natriumdisulfatlösung auf 85–90° und zersetzt das Reaktionsprodukt durch Kochen mit Natronlauge, so erhält man Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) (BAYER & Co., D. R. P. 109102; *Frdl.* 5, 164; C. 1900 II, 359; vgl. BUCHERER, J. pr. [2] 69, 51; 70, 347). Leitet man bei 180–185° stark überhitzten Wasserdampf durch ein Gemisch von Naphthionsäure und Schwefelsäure (1 Vol. Wasser, 2 Vol. Schwefelsäure), so erfolgt rasch totale Spaltung in  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefelsäure (ERDMANN, A. 247, 328; A. 275, 198). Erhitzt man Naphthionsäure mit konz. Schwefelsäure längere Zeit auf 125–130°, so entsteht (unter intermediärer Bildung von  $\alpha$ -Naphthylamin) Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) und schließlich Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 758); gleichzeitig werden hierbei erhebliche Mengen Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) erhalten (S. 788) (ERDM., A. 275, 193, 196). Beim Behandeln von Naphthionsäure mit rauchender Schwefelsäure (25% SO<sub>3</sub>) unterhalb 30° entstehen Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) und Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7), bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf 75° entstehen beträchtliche Mengen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 800) (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* 1, 407; vgl. ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 61, 94; 62, 162). Bei mehrstündigem Erhitzen von Naphthionsäure mit 3–4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40% SO<sub>3</sub>) auf 120° entsteht Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (Höchstes Farbw., D. R. P. 22545; *Frdl.* 1, 331). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Naphthionsäure in wässriger (NEVILLE, WINTNER, B. 12, 1949) oder alkoholischer (CLEVE, *Of. Sv.* 1876, No. 7, S. 40; *Bl.* [2] 26, 241) Suspension entsteht 4-Diazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (Syst. No. 2202). Diese entsteht auch bei gleichzeitigem Eintragen einer wässr. Lösung von naphthionsaurem Natrium und einer wässr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, wobei die salpetrige Säure stets in kleinem Überschuss vorhanden sein muß (ERDM., A. 247, 329). Bei der Einw. von Methyljodid und Methylalkohol auf Naphthionsäure bei ca. 100° in Gegenwart von Natronlauge entsteht N.N-Dimethyl-naphthionsäure (S. 742) (FUSSELL, B. 36, 977). Naphthionsaures Natrium gibt mit Benzylchlorid in Gegenwart von Sodalösung N-Benzyl-naphthionsäure (S. 742), in Gegenwart von Natriumacetatlösung außerdem geringe Mengen Dibenzyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1226) (BUCHERER, SNEYD, J. pr. [2] 75, 256).

Über ein Formaldehydderivat der Naphthionsäure vgl.: ORLOW, *Ж.* 37, 1259; *C.* 1906 I, 1414. Naphthionsaures Natrium gibt mit Benzaldehyd in wäßrig-alkoholischer Lösung das Natriumsalz der Benzal-naphthionsäure (ERDMANN, *A.* 247, 325). Beim Erhitzen von naphthionsaurem Natrium mit Essigsäureanhydrid entsteht das Natriumsalz der N-Acetyl-naphthionsäure (S. 743), beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid das Natriumsalz der N-Benzoyl-naphthionsäure (S. 743) (SCHROETER, *B.* 39, 1564, 1566). Erhitzt man naphthionsaures Natrium mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer auf 115–120° unter Druck, so entsteht das saure Natriumsalz der N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthionsäure (S. 743) (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; *C.* 1903 II, 1152). Naphthionsaures Natrium gibt in sodaalkalischer Lösung mit Phosgen (Bd. III, S. 13) das Dinatriumsalz der N,N'-Carbonyl-di-naphthionsäure (S. 743) (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 406; BU., UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 215). Mit Benzolsulfochlorid und Natronlauge entsteht das Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure (S. 744) (SCHROETER, *B.* 39, 1566). Beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin entsteht in geringer Menge N-Phenyl-naphthionsäure (S. 742) neben farbigen Produkten (WITT, SCHNEIDER, *B.* 34, 3184; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Beim Erhitzen von Naphthionsäure mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin entsteht N-p-Tolyl-naphthionsäure (S. 742) (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 515). Beim Erwärmen von naphthionsaurem Natrium mit 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in verd. Schwefelsäure auf dem Wasserbade entsteht 1-Amino-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(4) (S. 778) (BAYER & Co., D. R. P. 98546; *C.* 1898 II, 836). Kocht man Naphthionsäure mit Phenylhydrazin und Natriumsulfidlösung und behandelt das Produkt (vgl. FRIEDLÄNDER, *B.* 54 [1921], 621; FUCHS, NISZEL, *B.* 60 [1927], 209) mit konz. Natronlauge, so entstehen Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure (Syst. No. 2154) und Benzolazo-naphthalin (Syst. No. 2102) (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] 81, 4, 19). Naphthionsäure verbindet sich leicht mit Diazoverbindungen zu Azoverbindungen der Konstitution

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{C}(\text{NH}_2) : \text{C} : \text{N} : \text{N} : \text{R} \\ \text{C}(\text{SO}_3\text{H}) : \text{CH} \end{array}$$
 (WITT, *B.* 19, 1720). Naphthionsaures Anilin (erhalten aus Naphthionsäure und Anilin in Wasser) gibt in wäßr. Lösung mit Furfurol (Syst. No. 2461) 1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-naphthyl-(1)-imino]-pentanon-(2) (S. 742) (SCHIFF, *A.* 239, 362; vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* 38, 3824).

Naphthionsäure findet Verwendung zur Darstellung vieler Azofarbstoffe z. B. von Echtröt A (Schultz, *Tab.* No. 161), Azorubin (Schultz, *Tab.* No. 163), Bordeaux (Schultz, *Tab.* No. 168), Brillantponceau 4 R (Schultz, *Tab.* No. 169), Chromotrop 8 B (Schultz, *Tab.* No. 171), Kongorot (Schultz, *Tab.* No. 307), Benzoorange R (Schultz, *Tab.* No. 340), Benzopurpurin 4 B (Schultz, *Tab.* No. 363). Über weitere Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. Schultz, *Tab.* No. 52, 91, 160, 164, 165, 166, 167, 170, 209, 213, 264, 309, 311, 312, 313, 356, 368, 369, 374, 375, 405, 407, 479, 481, 487, 488. Über Verwendung von Naphthionsäure zur Herstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs Neupatentblau vgl. Schultz, *Tab.* No. 563. — Verwendung von naphthionsaurem Natrium zur Herstellung kolloidaler Goldlösungen: POULENCO freres, D. R. P. 206343; *C.* 1909 I, 963.

Quantitative Bestimmung der Naphthionsäure in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Kaliumbromat in Gegenwart von Kaliumbromid: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. Bestimmung mittels Methylenblaus: VAUBEL, BARTELT, *C.* 1906 I, 598.

Salze.  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} + 4\text{H}_2\text{O}$ . Ist dimorph (LEHMANN, *Z. Kr.* 12, 379; MUTHMANN, RAMSAY, *Z. Kr.* 30, 71). Stabile Form. Krystallisiert aus Wasser in großen Tafeln (WITT, *B.* 19, 57), aus Alkohol in großen Prismen (PIRIA, *A.* 78, 41). Monoklin prismatisch (PIRIA, GRÜNLING, *Z. Kr.* 30, 71; DUFET, *Z. Kr.* 39, 308; *C.* 1902 I, 1398; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 407). Labile Form. Blättchen (aus heißer übersättigter Lösung) (WITT; L.). Rhombisch (M., R., *Z. Kr.* 30, 72; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 408). Geht in Gegenwart der Mutterlauge rasch in die stabile Form über (L.). Naphthionsaures Natrium ist triboluminescent (GERNEZ, *A. ch.* [8] 15, 542). Verliert bei 80°  $3\frac{1}{2}$  Mol. Wasser, wird bei ca. 130° wasserfrei (PIRIA). Ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Äther unlöslich; ist in wäßrigen und alkoholischen Atzalkalilösungen schwer löslich (PIRIA). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS}$ . Blättchen. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (PIRIA). —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Pulveriger Niederschlag. Löst sich etwas in warmem Wasser und krystallisiert daraus beim Erkalten (PIRIA). —  $\text{AgC}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS} + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Körnige Krystalle (PIRIA). —  $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich, wenn man das aus Naphthionsäure und Magnesiumcarbonat in Wasser erhaltene rohe Magnesiumsalz aus heißer konzentrierter Lösung umkrystallisiert, in Prismen ab (PIRIA). Zieht an der Luft Wasser an. —  $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS})_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ . Scheidet sich krystallinisch ab, wenn man eine kalte gesättigte Lösung des rohen Magnesiumsalzes an der Luft oder im Vakuum verdunsten läßt (PIRIA). Monoklin prismatisch (P.; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5, 408). Ist an der Luft beständig; verliert das Krystallwasser teilweise bei 100°, vollständig bei 150° (P.). —  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NS})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Wasser) (PIRIA). Monoklin prismatisch (P.; vgl. Groth, *Ch. Kr.* 5,

408). Verliert bei  $100^\circ$   $3\frac{1}{2}$  Wasser, wird bei etwa  $140^\circ$  wasserfrei; leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol (P.). —  $Ba(C_{10}H_6O_3NS)_2 + 8 H_2O$ . Blätter (SCHMIDT, SCHAAAL, B. 7, 1368). —  $Ce_2(C_{10}H_6O_3NS)_2 + 32 H_2O$ . Gelbe Platten (MORGAN, CAHEN, Soc. 91, 477). —  $Pb(C_{10}H_6O_3NS)_2 + 2 H_2O$ . Nadeln oder Körner. Etwas löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (PIRLA). —  $Pb(C_{10}H_6O_3NS)_2 + 8 H_2O$ . Nadeln oder Blätter (SCHM., SCHAAAL).

Amid  $C_{10}H_{10}O_3N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 167) mit Jodwasserstoffsäure, Eisessig und Phosphor (CLEVE, B. 23, 961). — Nadeln (aus Alkohol). F:  $206^\circ$ . —  $C_{10}H_{10}O_3N_2S + HCl$ . Sehr schwer lösliche Nadeln.

4-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Methyl-naphthionsäure  $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271) mit Methylaminsulfidlösung und Methylaminlösung im Autoklaven auf  $150^\circ$  (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; O. 1901 II, 74). — Krystalle.

4-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N,N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N,N-Dimethyl-naphthionsäure  $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von Methyljodid und Methylalkohol auf Naphthionsäure bei ca.  $100^\circ$  in Gegenwart von Natronlauge (FUSSGÄNGER, B. 35, 977). — Quadratische Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther; leicht löslich in konz. Salzsäure.

4-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Phenyl-naphthionsäure  $C_{11}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Das Anilinsalz entsteht beim viertelstündigen Erhitzen von [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 272) mit Anilin zum Sieden (WITT, SCHNEIDER, B. 34, 3184). Entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Naphthionsäure mit Anilin und salzsaurem Anilin neben farbigen Produkten (W., SCH.; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Krystalle (W., SCH.).

4-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-p-Tolyl-naphthionsäure  $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Bei  $\frac{1}{4}$ -stdg. Erhitzen der Lösung von [Naphthol-(1)-äthyläther]-sulfonsäure-(4) in überschüssigem p-Toluidin zum Sieden (W., SCH., B. 34, 3185). Beim Erhitzen von Naphthionsäure mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 515). — Rechteckige Tafeln (aus Wasser). F:  $194^\circ$  (W., SCH.). — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co.).

4-Benzylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Benzyl-naphthionsäure  $C_{17}H_{15}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Aus Naphthionsäure und Benzylchlorid in Sodalösung auf dem Wasserbade (BUCHERER, SNYDE, J. pr. [2] 75, 255). — Büschelige Krystalle (aus verd. Schwefelsäure) oder Nadelchen (aus Wasser). — Gibt bei längerem Kochen mit überschüssigem Disulfit Benzylamin. — Natriumsalz. Nadeln.

Verbindung aus Naphthionsäure, Formaldehyd und schwefliger Säure  $C_{11}H_{11}O_3NS_2 = (HO_2S)OH \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht bei 10-stdg. Rühren von naphthionsaurem Natrium und Formaldehyd-Natriumdisulfit-Lösung bei  $60^\circ$  (BUCHERER, SCHWALBE, B. 39, 2807). —  $Na_2C_{11}H_{10}O_3NS_2$  („methyl- $\alpha$ -naphthylamin-p- $\omega$ -disulfonsaures Natrium“). Prismen. Löst sich aus verd. Alkohol umkrystallisieren. Reagiert mit Kaliumcyanid in wäsr. Lösung unter Bildung von N-Cyanmethyl-naphthionsäure (S. 743).

4-Benzal-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzal-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), Benzal-naphthionsäure  $C_{17}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von 3 g Benzaldehyd, gelöst in dem gleichen Vol. Alkohol, in die warme Lösung von 12 g naphthionsaurem Natrium in 60 ccm Wasser (KEDMANN, A. 247, 325; CAHN, LANGE, B. 30, 2002). — Die freie Säure scheint sehr unbeständig zu sein; das Natriumsalz wird beim Übergießen mit Salzsäure unter Bildung von Benzaldehyd zersetzt (E.). Es zerfällt beim Kochen mit Wasser in Benzaldehyd und naphthionsaures Natrium (E.; CA., LA.). —  $NaC_{17}H_{12}O_3NS + H_2O$ . Gelbe Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Alkohol (E.).

1 oder 5-Phenylimino-5 oder 1-[4-sulfo-naphthyl-(1)-imino]-pentanon-(2)  $C_{16}H_{13}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH : N \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$  oder  $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH : N \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$  bzw. desmotrope Formen (vgl. die ähnliche Verbindung in Bd. XII,



S. 211, Zeile 14 v. u.). Zur Konstitution vgl. ZINCKE, MÜHLHAUSEN, *B.* 38, 3824. — *B.* Beim Versetzen einer wäßr. Lösung von 1 Mol.-Gew. Anilin und 1 Mol.-Gew. Naphthionsäure mit 1 Mol.-Gew. Furfurol (Syst. No. 2461) (SCHIFF, *A.* 239, 362). — Fuchsinartig aussehende Substanz; enthält 1 H<sub>2</sub>O (SCH.).

**4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Acetyl-naphthionsäure** C<sub>12</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS = CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Mischen von trockenem naphthionsaurem Natrium mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid (SCHROETER, *B.* 39, 1564); es entsteht auch beim Eintragen von 780 g naphthionsaurem Natrium, gelöst in 500 ccm heißem Wasser, in 360 g auf 50° erwärmtes Essigsäureanhydrid (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 219). — Nadelchen. Die aus der alkoh. Lösung durch Äther gefällte Säure scheint  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallwasser zu enthalten (SCHR., *B.* 39, 1564). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther; schwer löslich in konz. Salzsäure (SCHR., *B.* 39, 1564). — Wird beim Kochen mit Wasser verseift (SCHR., *B.* 39, 1564). Gibt mit Salpeterschwefelsäure N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 744) (NIETZKI, ZÜSELEN, *B.* 22, 451; *B.*, U.). Vereinigt sich mit Diazoniumsalzen zu Diazaminoverbindungen R·N:N·N(CO·CH<sub>3</sub>)·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H (SCHR., Privatmitteilung). — NaC<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NS. Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer oder unlöslich in Alkohol und Äther (SCHR., *B.* 39, 1564).

**Äthylester** C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS = CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus N-Acetyl-naphthionsäure-chlorid und Natriumalkoholat (SCHR., *B.* 39, 1565). — Nadeln (aus Benzol). F: 148°.

**Chlorid** C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>NSCl = CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>Cl. *B.* Aus trockenem N-acetyl-naphthionsaurem Natrium beim Verreiben mit PCl<sub>5</sub> (SCHR., *B.* 39, 1564). — Krystalle (aus Essigester). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**Amid** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>·NH<sub>2</sub>. *B.* Aus Naphthionsäureamid beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid (CLEVE, *B.* 23, 961). — Nadeln (aus Alkohol). F: 241°.

**Anilid** C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = CH<sub>3</sub>·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>·NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>. *B.* Aus 1 Mol.-Gew. N-Acetyl-naphthionsäure-chlorid und 2 Mol.-Gew. Anilin (SCHROETER, *B.* 39, 1565). — Blättchen (aus Alkohol). F: 231°.

**4-Benzamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzoyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Benzoyl-naphthionsäure** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·CO·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Das Natriumsalz entsteht aus naphthionsaurem Natrium beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid (SCHR., *B.* 39, 1566). — NaC<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>NS. Krystalle (aus Wasser).

**N,N'-Carbonyl-bis-[4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1)], N,N'-Carbonyl-dinaphthionsäure, N,N'-Bis-[4-sulfo-naphthyl-(1)]-harnstoff** C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub> = CO(NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>. *B.* Beim Einleiten von Phosgen (Bd. III, S. 13) in eine Lösung von naphthionsaurem Natrium in wäßr. Soda (BUCHERER, SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 406; *B.*, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 215). — Löslich in Wasser (*B.*, SCHM.). Wird durch Salzsäure und warmer konzentrierter Natronlauge leicht, durch verd. Essigsäure erst bei längerem Stehen unter Rückbildung der Naphthionsäure verseift (*B.*, U.). — Na<sub>2</sub>C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ziemlich schwer löslich in Wasser (*B.*, SCHM.).

**4-[Cyanmethyl-amino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Cyanmethyl-naphthionsäure, N-[4-Sulfo-naphthyl-(1)]-glycin-nitril** C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S = NC·CH<sub>2</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Das Natriumsalz entsteht bei der Einw. von Kaliumcyanid in Wasser auf die aus naphthionsaurem Natrium und Formaldehyd-Natriumdisulfit-Lösung erhaltliche Verbindung Na<sub>2</sub>C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub> (S. 742) bei 60° und schließlich bei 100° (BUCHERER, SCHWALBE, *B.* 39, 2807). — Die freie Säure ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie entwickelt beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak. — NaC<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>S. Tafeln (aus 80%igem Alkohol). Schmilzt bei 258° unter Bräunung.

**4-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthionsäure** C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NS = HO<sub>2</sub>C·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Das saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von naphthionsaurem Natrium mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 115–120° unter Druck (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; *O.* 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schwer lösliche Blättchen. Sintert bei 200° und zersetzt sich bei weiterem Erhitzen, ohne zu schmelzen.

**4-[3-Sulfo-benzalamino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[3-Sulfo-benzal]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-[3-Sulfo-benzal]-naphthionsäure** C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>2</sub> = HO<sub>2</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·CH·N·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. *B.* Das Dinatriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324) und naphthionsaurem Natrium in wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (KAFKA, *B.* 24, 793). — Na<sub>2</sub>C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>NS<sub>2</sub>. Nadeln (aus verd. Alkohol). Ziemlich leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

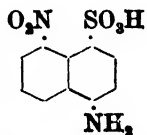


4-[2,4-Diamino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2,4-Diamino-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-[2,4-Diamino-phenyl]-naphthionsäure  $C_{18}H_{14}O_2N_4S = (H_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz wird erhalten, wenn man 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) und naphthionsaures Natrium in Wasser in Gegenwart von Natriumacetat kocht, die dabei erhaltene (nicht näher beschriebene) Dinitrophenyl-naphthionsäure reduziert und die entstandene Aminosäure in Sodälösung löst (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 163645; C. 1905 II, 1520). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I. — Natriumsalz. Krystalle.

4-Benzolsulfamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzolsulfonyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4), N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure  $C_{18}H_{13}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Aus naphthionsaurem Natrium, Benzolsulfochlorid und Natronlauge (SCHROETER, B. 39, 1566). — Nadelchen. — Löst sich mit der Diazoverbindung aus 4-Nitroanilin zu einer Azoverbindung kuppeln, bei der Einw. anderer Diazoverbindungen entstehen dagegen keine Azo-, sondern Diazoaminoverbindungen  $R \cdot N : N \cdot N(SO_2 \cdot C_6H_5) \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$  (SCHROETER, Privatmitteilung). —  $NaC_{18}H_{13}O_2NS_2$ . Blättchen (aus Alkohol) (SCHR., B. 39, 1566).

Chlorid  $C_{18}H_{13}O_2NCIS_2 = C_6H_5 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2Cl$ . B. Aus dem Natriumsalz der N-Benzolsulfonyl-naphthionsäure und Phosphorpentachlorid (SCHR., B. 39, 1567). — Krystalle (aus Benzol). F: 171°.

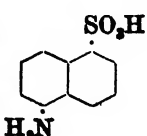
8-Nitro-4-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)  $C_{16}H_9O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des N-Acetylderivates (s. u.) mit verd. Kalilauge (NIETZKI, ZÜBELEN, B. 22, 452). — Nadeln.



8-Nitro-4-acetaminonaphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4)  $C_{18}H_{13}O_5N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf N-acetyl-naphthionsaures Natrium (S. 743) (N., Z., B. 22, 451; vgl. BUCHERER, UHLMANN, J. pr. [2] 80, 221). — Grünlichgelbe Krystalle. — Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erfolgt Spaltung in Essigsäure, Schwefelsäure und 5-Nitro-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1260) (N., Z.). Gibt bei der Reduktion mit Zinkstaub und Salzsäure bei 30° N<sup>1</sup>-Acetyl-naphthylendiamin-(1,5)-sulfonsäure-(4) (S. 755) (B., U.). —  $NH_4C_{18}H_{13}O_5N_2S$ . Gelbe Nadeln (aus Wasser) (N., Z.).

#### 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

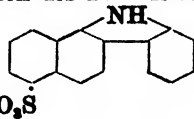
5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5),  $\alpha$ -Naphthylaminsulfonsäure L, Lauretsche Säure  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 5-Chlor-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 160) mit 25%igem Ammoniak auf 200–210° (OEHLE, D. R. P. 72336; Frdl. 3, 435). Durch Nitrierung von Naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 155), Reduktion des dabei erhaltenen Gemisches von Nitro-naphthalin-sulfonsäuren und Abtrennung der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) aus dem Gemisch der Naphthylaminsulfonsäuren auf Grund der Leichtlöslichkeit ihres Natriumsalzes (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 40571; Frdl. 1, 393). Durch Kochen von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) mit Schwefelammonium (SCHMIDT, SCHAAL, B. 7, 1367; CLEVE, Öf. Sv. 1875, No. 9, S. 24; B. 10, 1722; Bl. [2] 24, 511; vgl. LAURENT, J. 1850, 508). Durch Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Eisen und Essigsäure (ERDMANN, A. 275, 265). Bei längerem Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin mit konz. Schwefelsäure auf 125–130°, neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 758) und Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4,7) (S. 788) (ERDM., A. 275, 193, 200, 204, 221). Neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) bei vorsichtigem Erwärmen von  $\alpha$ -Naphthylamin mit rauchender Schwefelsäure (SCHMIDT, SCHAAL, B. 7, 1368; vgl. WITT, B. 19, 581). Beim Eintragen von salzsaurem  $\alpha$ -Naphthylamin in rauchende Schwefelsäure (20–25%  $SO_3$ ) unter Eiskühlung (WITT, B. 19, 578; MAUZELTUS, B. 20, 3401) neben Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (SCHULTZ, B. 20, 3161). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) wird erhalten, wenn man  $\alpha$ -Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) in rauchende Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) unter Vermeidung starker Erwärmung einträgt, die erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt und kocht (LANG, B. 20, 2940); als Nebenprodukt tritt Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) in geringer Menge auf (SCHULTZ, B. 20, 3161). — *Dorst.* Man erhitzt 400 g  $\alpha$ -Naphthylamin mit 2 kg konz. Schwefelsäure 22 Stunden auf 125–130°; man gießt die Lösung nach dem Erkalten in 16 l Wasser, neutralisiert mit Kalkmilch, filtriert und dampft das Filtrat zur Trockne ein; den trocknen Rückstand behandelt man mit kaltem absolutem Alkohol und kocht den ungelöst bleibenden Anteil wiederholt mit absol. Alkohol aus; hierbei löst sich das Calciumsalz der Naphthyl-



Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

amin-(1)-sulfonsäure-(5); den in absol. Alkohol unlöslichen Anteil behandelt man mit kaltem Methylalkohol, wobei das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) in Lösung geht und das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) ungelöst bleibt (ERDMANN, A. 275, 200, 204, 205). Zur Darstellung einer ganz einheitlichen Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) geht man zweckmäßig von dem leicht rein zu erhaltenden Calciumsalz der 5-Nitronaphthalin-sulfonsäure-(1) aus; man erwärmt 16 g dieses Salzes mit 40 ccm konz. Salzsäure und 80 ccm Wasser, trägt in die dünnflüssige Masse 17 g Zinkstaub ein, kocht schließlich auf, saugt nach dem Erkalten ab und krystallisiert aus Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure um (ERDM., A. 275, 264).

Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (SCHM., SCHM.; ERDM., A. 275, 265). Verliert im Vakuum über Schwefelsäure kein Wasser, wohl aber bei 110° (ERDM.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1255,2 Cal. (ERDM., A. 275, 265). Elektrolytische Dissoziationskonstante *k* bei 25°:  $2,4 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 625). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) als Maß der Affinität: VELEY, Soc. 91, 168. — Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefeldioxyd zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUOCH, B. 26, 3032). Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Ätznatron entsteht 5-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 49448; *Frdl.* 2, 280). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Salzsäure unter Druck entsteht  $\alpha$ -Naphthylamin (SCHULTZ, B. 20, 3162). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Schwefelsäure (2 Vol. destillierte Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser) auf 200° wird  $\alpha$ -Naphthylamin nur spurenweise gebildet (ERDMANN, A. 275, 198). Leitet man bei 180–190° überhitzten Wasserdampf durch ein Gemisch von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und Schwefelsäure (2 Vol. destillierte Schwefelsäure, 1 Vol. Wasser), so tritt langsam Spaltung in  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefelsäure ein (ERDMANN, A. 275, 198). Erhitzt man Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5), gelöst in Schwefelsäuremonohydrat, mit rauchender Schwefelsäure (63% Anhydridgehalt) erst 8 Stunden auf 90°, dann 30 Stunden auf 120°, so entsteht Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7) (S. 800) (CASSELLA & Co., D. R. P. 188505; *Frdl.* 8, 1360). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in alkoh. Suspension entsteht die entsprechende Diazo-naphthalin-sulfonsäure C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S (Syst. No. 2202) (CLEVE, Of. Sv. 1875, Nr. 9, S. 27; *Bl.* [2] 24, 512). Diese wird auch bei gleichzeitigem Eintragen einer wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und einer wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure erhalten, wobei die salpetrige Säure stets in kleinem Überschuß vorhanden sein muß (ERDM., A. 247, 331). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) gibt in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure von 45° B<sub>e</sub> bei 0–10° 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 747) (BAYER & Co., D. R. P. 133951; C. 1902 II, 867). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) liefert beim Erhitzen mit Methyljodid und Methylalkohol in Gegenwart von Natronlauge im Bombenrohr auf 100–110° N,N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (FUSSENGER, B. 35, 978, 982). Die Salze der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) geben in wäßriger bzw. alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd die Salze der N-Benzal-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (ERDM., A. 247, 326; 275, 203). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) entsteht das Natriumsalz der N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (SCHROETER, B. 39, 1565). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlorbenzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115–120° entsteht das saure Natriumsalz der N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 747) (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100° bis 140° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit 4,4'-Bisdimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in verd. Schwefelsäure auf ca. 80° entsteht 1-Amino-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(5) (S. 778) (BAYER & Co., D. R. P. 97286, 98546; C. 1898 II, 568, 836). Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung und Erhitzen des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, B. 54 [1921], 621; FUCHS, NIEZEL, B. 60 [1927], 209) mit starker Salzsäure auf dem Wasserbade erhält man die Benzocarbasolsulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3378) (BUCHNER, SONNENBURG, J. pr. [2] 81, 5, 25). Bei der Einw. von Benzoldiazoniumsalz auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in Gegenwart von Natriumacetat bildet sich 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2187) (GATTERMANN, SCHULKE, B. 30, 52).



Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) findet Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Echtrot A (Schultz, Tab. No. 161); vgl. weiter Schultz, Tab. No. 162, 265, 308, 364, 480; Soc. St. Denis, D. R. P. 45787; *Frdl.* 2, 310; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 58505; *Frdl.* 3, 694; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 66888, 67240; *Frdl.* 3, 791, 793. Über Verwendung von

Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) zur Herstellung des Diphenylnaphthylmethanfarbstoffs Neupatentblau vgl. *Schultz, Tab.* No. 563.

Lösungen der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) und ihrer Salze nehmen auf Zusatz von Bromwasser (1 Tropfen) eine intensiv violette Färbung an, die rasch durch rotviolett in kirschrot übergeht und dann ganz verblaßt (KOHNER, *J. pr.* [2] 61, 229).

Salze. Die Lösungen der Salze zeigen eine grüne Fluorescenz (CLEVE). —  $NaC_{10}H_7O_2NS + H_2O$ . Blättchen (CL.). Leicht löslich in Wasser (CL.), löslich in Alkohol (OEHLER). —  $KC_{10}H_7O_2NS + H_2O$ . Leicht lösliche Nadeln oder Prismen (MAUZELIUS). —  $AgC_{10}H_7O_2NS$ . Krystallinisch (ERDM., *A.* 247, 317). —  $Mg(C_{10}H_7O_2NS)_2 + 8H_2O$ . Nadeln oder Blätter. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CL.; M.). —  $Ca(C_{10}H_7O_2NS)_2 + 9H_2O$ . Tafeln (CL.). Sehr leicht löslich in heißem Wasser (M.). —  $Ba(C_{10}H_7O_2NS)_2 + 6H_2O$ . Sehr leicht lösliche Prismen (CL.; M.). —  $Zn(C_{10}H_7O_2NS)_2 + 9H_2O$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (M.). —  $Pb(C_{10}H_7O_2NS)_2 + 4H_2O$ . Warzen (CL.).

Amid  $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrojodid entsteht neben Bis-[5-amino-naphthyl-(1)]-disulfid (Bd. XIII, S. 671) bei sechstündigem gelindem Sieden von 5 g 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 168) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor (EKBOH, *B.* 23, 1118). — Täfelchen (aus warmem Alkohol). F: 259—260°. Unlöslich in kaltem Alkohol, schwer löslich in Benzol, leicht in Eisessig. —  $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl$ . Schuppen oder Nadeln. — Hydrojodid. Nadeln. Löslich in Alkohol. —  $(C_{10}H_{10}O_2N_2S)_2 + H_2SO_4$ . Nadeln.

5-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $C_{12}H_{11}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Dimethyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1221) mit ca. 95%iger Schwefelsäure auf 130°, neben einer nicht näher charakterisierten, in Wasser leicht löslichen isomeren Sulfonsäure (FUSSGÄNGER, *B.* 35, 976; vgl. FRIEDLÄNDER, WELMANS, *B.* 21, 3128; KALLE & Co., D. R. P. 90274; *Frdl.* 4, 603). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Methyljodid, Methylalkohol und NaOH im Bombenrohr auf 100—110° (FV., *B.* 35, 978). — Blättchen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). Schwer löslich in Alkohol, fast unlöslich in Äther (FV.). Fluoresciert in wäßr. Lösung grün (FV.). — Liefert bei der Kalischmelze 5-Dimethylamino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) (FV.). Überführung in eine leicht lösliche Disulfonsäure durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure: K. & Co.

5-Diäthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Diäthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $C_{14}H_{17}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit Äthyljodid und Alkohol in Gegenwart von Natronlauge im Einschmelzrohr auf 130° (FUSSGÄNGER, *B.* 35, 982). — Nadeln mit 1 Mol.  $H_2O$  (aus Wasser). Löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; löslich in konz. Salzsäure und verd. Alkalien.

5-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $C_{12}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit 2—4 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Sehr wenig löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

5-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $C_{11}H_{13}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

5-Benzalamin-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzal-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $C_{11}H_{11}O_2NS = C_6H_5 \cdot CH \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Man versetzt eine Lösung des Natriumsalzes oder besser des Calciumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Benzaldehyd (ERDMANN, *A.* 247, 326; 278, 203). —  $NaC_{10}H_7O_2NS + 2H_2O$ . Blättchen (aus 96%igem Alkohol). Ziemlich schwer löslich in heißem Alkohol, leicht in Wasser. — Calciumsalz. Nadeln oder Prismen. Unlöslich in absol. Alkohol und kaltem Wasser, löslich in verd. Alkohol.

5-Acetamin-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $C_{11}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Entsteht bei 8-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit Eisessig, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler zum Sieden (Bd. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69555; *Frdl.* 3, 433). Das Natriumsalz entsteht beim Behandeln des trocknen Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-

sulfonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade (SCHROETER, B. 39, 1565). Man trägt 1 Tl.  $\alpha$ -Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) gemischt mit dem gleichen Gewicht Glaubersalz, in 5 Tle. rauchende Schwefelsäure (23%  $\text{SO}_3$ ) bei 0—5° ein, läßt 5 Stdn. stehen und gießt auf Eis (B. A. S. F.; vgl. LANGE, B. 20, 2940). — Krystallinisches Pulver mit 4  $\text{H}_2\text{O}$ ; sehr leicht löslich in Wasser; wird beim Kochen mit Wasser und verd. Säuren verseift (B. A. S. F.). Läßt sich durch Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (30%  $\text{SO}_3$ ) und Verseifung des Reaktionsprodukts mit siedenden verdünnten Säuren in Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) überführen (B. A. S. F.). Vereinigt sich mit Diazoniumsalzen zu Diazoaminoverbindungen  $\text{R}\cdot\text{N}:\text{N}\cdot\text{N}(\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (SCHROETER, Privatmitteilung). —  $\text{NaC}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{NS}$  (SCHER.).

Amid  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2$ . B. Bei gelindem Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)-amid mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (EKBOM, B. 23, 1120). — F: 231—232°. Sehr schwer löslich in Alkohol.

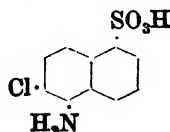
5-Diacetyl-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid, [N.N.-Diacetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)]-amid  $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3\cdot\text{CO})_2\text{N}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\cdot\text{NH}_2$ . B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)-amid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EKBOM, B. 23, 1120). — Schuppen (aus Alkohol). F: 200°. Schwer löslich in Alkohol.

5-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), NH-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS} = \text{HO}_2\text{C}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_{10}\text{H}_7\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Das saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 115—120° unter Druck (Höchstes Farb., D. R. P. 148102; C. 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schmilzt noch nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser.

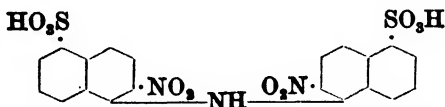
4-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 8-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169) bei der Reduktion mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 187). Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1256) durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure bei niedriger Temperatur (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 112778; C. 1900 II, 511). Man versetzt die Lösung des Natriumsalzes der Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) mit wäßr. Natriumnitrit, gießt bei 0° in Salzsäure und behandelt die abfiltrierte Aziminonaphthalinsulfonsäure (Syst. No. 3947) mit konz. Salzsäure und Kupferpaste bei 30—50° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; C. 1904 I, 132). — Sehr schwer lösliche Nadeln (Cl.). — Gibt beim Verschmelzen mit Ätzalkalien 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (B. A. S. F.). —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS} + \text{H}_2\text{O}$ . In Wasser ziemlich lösliche Krystalle (Cl.).



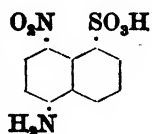
6-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 169) mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 177). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Sehr schwer löslich in Wasser. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Ziemlich leicht löslich. —  $\text{KC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS} + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Ziemlich leicht löslich. —  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS})_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Ziemlich schwer löslich. —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NClS})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Ziemlich schwer löslich.



Bis-[2-nitro-5-sulfo-naphthyl-(1)]-amin, 2,2'-Dinitro-[di-naphthyl-(1)-amin]-disulfonsäure-(5.5')  $\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Mononatriumsalz wird erhalten durch Einw. von Schwefelammonium auf das Natriumsalz der 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) und nachfolgenden Zusatz von Salzsäure (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 332; *Ch. Z.* 17, 758). —  $\text{NaC}_{20}\text{H}_{12}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe Krystalle. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

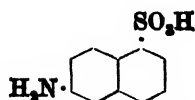


8-Nitro-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Nitrieren von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) in konz. Schwefelsäure mit Salpetersäure von 45° bei 0—10° (BAYER & Co., D. R. P. 133951; C. 1902 II, 867). — Nadelchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 133951). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 119682; C. 1901 I, 979; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 151042; C. 1904 I, 1382.



## 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5),  $\beta$ -Naphthylamin- $\gamma$ -monosulfonsäure, Dahlsche  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfonsäure III  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 59, 141, 188; B. 24 Ref., 656. — B. Bei mehrtägigem Verrühren von schwefelsaurem  $\beta$ -Naphthylamin mit überschüssiger Schwefelsäure von 66° Bé in ca. 55% Ausbeute, neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) (DAHL & Co., D. R. P. 32276; *Frdl.* 1, 425; ERDMANN, A. 275, 277). Bei 5–6-stdg. Erhitzen von  $\beta$ -Naphthylamin mit 3–3½ Tln. Schwefelsäure von 66° Bé auf 100–105° in ca. 40% Ausbeute; daneben werden erhalten 50% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8), 5% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) und 5% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) (GREEN, *Soc.* 55, 35; B. 22, 722; vgl. D. & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* 1, 421). Bei kurzem Erwärmen von  $\beta$ -Naphthylamin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) auf 70–80° in ca. 68–70% Ausbeute; daneben werden erhalten ca. 30% Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) und Spuren der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (D. & Co., D. R. P. 29084, 32271; *Frdl.* 1, 423, 424). Man läßt auf  $\beta$ -Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1284) konz. Schwefelsäure bei 20–30° einwirken, verdünnt nach beendeter Sulfurierung mit Wasser und kocht (KINZELBERGER & Co., Patentanmeldung K. 5732 [1887]; *Frdl.* 1, 431).



*Trennung* der bei der Sulfurierung von  $\beta$ -Naphthylamin durch konz. Schwefelsäure entstehenden Naphthylaminsulfonsäuren. Man führt die bei der Sulfurierung von  $\beta$ -Naphthylamin erhaltenen Naphthylaminsulfonsäuren in die Natriumsalze über und kocht das Gemisch der Salze 1 Stde. mit dem 6–7-fachen Gewicht 90%igen Alkohols; hierbei bleibt das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) ungelöst. Man filtriert das Salz ab, dampft die Mutterlauge ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt mit Salzsäure. Die ausgefällten Säuren neutralisiert man mit Barytwasser und läßt krystallisieren. Es scheidet sich ein Gemisch der Bariumsalze der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) aus, gelöst bleibt das Bariumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5), aus dem man durch Salzsäure die freie Säure erhält. Das aus dem Gemisch der schwer löslichen Bariumsalze gewonnene Gemisch der freien Säuren wird durch wiederholtes fraktioniertes Umkrystallisieren aus warmem Wasser (vgl. SCHULTZ, B. 20, 3150) zerlegt, in welchem die Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) leichter löslich ist als die Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (GREEN, *Soc.* 55, 35).

Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) wird beim Umkrystallisieren aus Wasser (DAHL & Co., D. R. P. 29084) oder beim Fällen der ammoniakalischen Lösung mit Essigsäure (GREEN, *Soc.* 55, 35) in Tafeln erhalten. 1 Tl. löst sich in 3025 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, *Proc.* 5, 19281, 1288); fast unlöslich in Alkohol (DAHL & Co., D. R. P. 29084; FORSLING, B. 20, 2103). Die wäßrigen bzw. alkoholischen Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren rotblau (D. & Co., D. R. P. 29084). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,4 \times 10^{-6}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 630). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) als Maß der Affinität: VILEY, *Soc.* 91, 170. — Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam  $\beta$ -Naphthylamin- und Schwefeldioxyd (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3032). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf eine alkoh. Suspension von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) entsteht die entsprechende Diazonaphthalinsulfonsäure (FORSLING, B. 20, 2105). Diese entsteht auch bei gleichzeitigem Eintragen einer wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) und einer wäßr. Natriumnitritlösung in eisgekühlte verdünnte Salzsäure, wobei die salpetrige Säure stets in einem kleinen Überschuß sein muß (ERDMANN, A. 275, 279). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) liefert beim Erhitzen mit Natriumdisulfit in großer Menge [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(5.5') (S. 750) neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) (BUCHERER, STOHMANN, *J. pr.* [2] 71, 441). Trägt man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) in 3 Tle. auf 160° erhitzte Schwefelsäure von 66° Bé ein und hält die Temperatur des Gemisches 1½ Stde. auf dieser Höhe, so werden Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) erhalten (WEINBERG, B. 20, 3354). Bei der Sulfurierung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur entstehen Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) und wenig Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786) (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 62, 163; B. 24 Ref., 716). Sulfuriert man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) zunächst in der Kälte und dann bei Wasserbadtemperatur, so erhält man als Endprodukt Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* 4, 578). Überführung der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) in ein N-Benzyl-derivat: BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* 1, 434. Das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) gibt in wäßr. Lösung mit Benzaldehyd das Natriumsalz der N-Benzal-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (ERD., A. 275, 278). Erhitzt man das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäßr. Lösung



in Gegenwart von Kupfer unter Druck auf 115—120°, so entsteht das saure Natriumsalz der N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (s. u. und S. 750) (Höchstler Farb., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (B. & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schulz*, *Tab.* No. 175; *Bad. Anilin- u. Sodaf.*, D. R. P. 120322; C. 1901 I, 1131. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: *Bad. Anilin- u. Sodaf.*, D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483. — Quantitative Bestimmung in verdünnter schwefelsaurer Lösung durch Titration mit Kaliumbromat in Gegenwart von Kaliumbromid: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. — Ammoniumsalz. Sehr leicht lösliche Tafeln (GREEN). —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} + 5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (aus Wasser). Äußerst leicht löslich in Wasser (FORSLING, *J.* 20, 2104; ERDMANN, A. 275, 278), löslich in Alkohol (DAHL & Co., D. R. P. 29084). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Rhomboederartige Krystalle. Äußerst leicht löslich in Wasser (F.). —  $\text{Mg}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (F.). —  $\text{Ca}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS})_2 + 11\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in 11 Tln. kalten Wassers (F.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS})_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Äußerst leicht löslich in Wasser (F.).

Amid  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_2$ . B. Beim Kochen von 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1)-amid (Bd. XI, S. 170) mit Jodwasserstoff-Eisessig und Phosphor (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 331). — Nadeln. F: 165°. Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

6-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei der Sulfurierung von salzsaurem Äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) mit schwach rauchender Schwefelsäure bei mäßiger Temperatur (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; *Frdl.* 4, 1001). — Schwer löslich. Bildet ein in Alkohol sehr leicht lösliches Natriumsalz. Gibt bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_3$ ) bei 100—120° N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783).

6-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Entsteht neben der N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 751) bei allmählichem Eintragen von 10 Tln. Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) in 40 Tle. Schwefelsäuremonohydrat; man läßt 2 Tage lang stehen und gießt in 160 Tle. Wasser; das nach dem Abkühlen ausgeschiedene Gemenge der beiden Säuren wird mit 300 Tln. Wasser und wenig überschüssigem Ammoniak gekocht und heiß filtriert; beim Erkalten krystallisiert das Salz der N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) aus (Clayton Aniline Co., D. R. P. 53649; *Frdl.* 2, 266; LESSER, B. 27, 2364). Entsteht auch beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Anilin und salzsaurem Anilin (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Sehr wenig löslich in Wasser (B. & Co.). — Salze: Clayton Aniline Co. Ammoniumsalz. Platten. 100 Tle. einer bei 20° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 0,42 Tle. trocknes Salz. — Kaliumsalz. Nadeln. Löslich in Wasser. —  $\text{NaC}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS}$ . Nadeln. 100 Tle. einer bei 100° gesättigten wäßrigen Lösung enthalten 19 Tle. trocknes Salz.

6-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Neben N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 751) bei der Einw. von Schwefelsäuremonohydrat auf o-Tolyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) (Clayton Aniline Co., D. R. P. 57370; *Frdl.* 3, 512; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Blättchen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Äther (Cl. A. Co.). — Natriumsalz. Platten. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 2,2 Tle. Salz (Cl. A. Co.). — Calciumsalz. Blättchen. Fast unlöslich in heißem Wasser (Cl. A. Co.).

6-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 515). — Fast unlöslich in Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. In Wasser etwas löslich.

6-Benzalamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Benzal-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Natriumsalz entsteht beim Eintragen von Benzaldehyd in die warme wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (ERDMANN, A. 275, 278). —  $\text{NaC}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln oder Blätter.

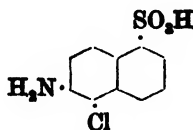
6-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS} = \text{HO}_2\text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das



saure Natriumsalz entsteht beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit dem Natriumsalz der 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) in wäbr. Lösung in Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen unter Druck auf 115–120° (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; C. 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. Schwer lösliche Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 280°.

**Bis-[5-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(5,5')**  $C_{20}H_{16}O_4NS_2 = HN(C_{10}H_7SO_2H)_2$ . B. Durch Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit Natriumdisulfid, neben Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) (BUCHERER, STROMANN, J. pr. [2] 71, 441). — Leicht löslich in Wasser.

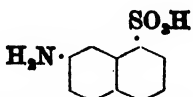
**5-Chlor-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_7O_2NCIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 5-Chlor-6-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, Öf. Sv. 1893, 333). Beim Eintragen von einem Teil salzsaurem 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) in 3–4 Tle. abgekühlte rauchende Schwefelsäure (HELLSTRÖM, Öf. Sv. 1899, 109). Entsteht fast als einziges Produkt, wenn salzsaures 1-Chlor-naphthylamin-(2) 6 Stdn. mit 4 Tln. einer 2%  $SO_2$  enthaltenden Schwefelsäure auf 70° erhitzt wird (ARMSTRONG, WYNN, Chem. N. 59, 141, 188; B. 24 Ref., 655). Beim Kochen der N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (s. u.) mit Salzsäure (H., Öf. Sv. 1899, 121). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 145906, 148881; C. 1903 II, 1099; 1904 I, 619. — Salze: H.  $NH_4C_{10}H_6O_2NCIS + H_2O$ . Blätter. —  $NaC_{10}H_6O_2NCIS + 1\frac{1}{2}(?)H_2O$ . Äußerst leicht lösliche kristallinische Masse. —  $KC_{10}H_6O_2NCIS + \frac{1}{2}H_2O$ . Tafeln oder Schuppen. —  $Ca(C_{10}H_6O_2NCIS)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Kristallisiert auch mit  $3\frac{1}{2}H_2O$  in Tafeln. —  $Ba(C_{10}H_6O_2NCIS)_2 + 2H_2O$ . Leicht lösliche Nadeln. —  $Zn(C_{10}H_6O_2NCIS)_2 + 7H_2O$ . Tafeln oder Nadeln. —  $Pb(C_{10}H_6O_2NCIS)_2$ . Nadeln.



**5-Chlor-6-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_{12}H_{10}O_4NCIS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7Cl \cdot SO_2H$ . B. Aus N-Acetyl-1-chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1309) und rauchender Schwefelsäure (HELLSTRÖM, Öf. Sv. 1899, 117). — Nadeln mit 2  $H_2O$ . Verliert bei 100° nur 1  $H_2O$ , den Rest oberhalb 160°. Zerfällt beim Kochen mit Salzsäure in Essigsäure und 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5). —  $NaC_{12}H_9O_4NCIS + 2H_2O$ . Äußerst leicht lösliche Blättchen. —  $KC_{12}H_9O_4NCIS + H_2O$ . Schuppen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich. —  $Mg(C_{12}H_9O_4NCIS)_2 + 9(?)H_2O$ . Sehr leicht lösliche Nadeln. —  $Ca(C_{12}H_9O_4NCIS)_2 + 8H_2O$ . Nadeln oder vierseitige Krystalle. Ziemlich leicht löslich. —  $Ba(C_{12}H_9O_4NCIS)_2 + 4H_2O$ . Wenig lösliche Blättchen. —  $Zn(C_{12}H_9O_4NCIS)_2 + 10(?)H_2O$ . Äußerst leicht lösliche Nadeln.

#### 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

**7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8),  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -monosulfonsäure, Dahlsche  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfonsäure I**  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim 12-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) mit Ammoniak auf 200–250° (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; Frdl. 1, 416; vgl. auch BAYER, DUISBERG, B. 20, 1427). Entsteht schon bei weit niedrigerer Temperatur beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Ammoniumsulfidlösung und Ammoniak (BUCHERER, J. pr. [2] 70, 358). Weitere Bildungen s. bei Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748). — Prismen (aus Wasser) oder Nadelchen. 1 Tl. löst sich in 1680 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, C. 1928 I, 1288); fast unlöslich in Alkohol (DAHL & Co., D. R. P. 29084; Frdl. 1, 421; FORSLING, B. 20, 2100). Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (D. & Co.; Fo.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,22 \times 10^{-4}$  (EHRBACH, Ph. Ch. 11, 631). — Gibt beim Behandeln mit Natriumamalgam  $\beta$ -Naphthylamin und Schwefeldioxyd (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3032). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) in alkoh. Suspension entsteht die entsprechende Diazonaphthalinsulfonsäure  $C_{10}H_6O_2N_2S$  (Syst. No. 2202) (Fo.). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) gibt in konz. Schwefelsäure mit 1 Mol.-Gew. Salpetersäure (D: 1,47–1,51) unter Kühlung (IMMERHUISER, D. R. P. 57023; Frdl. 3, 511; FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3033) oder besser mit 1 Mol.-Gew. Kaliumnitrat in einer Kältemischung (JACOBI, A. 323, 119) 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 752). Kocht man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit viel wäbr. Natriumdisulfidlösung, behandelt mit Alkali und säuert mit Salzsäure oder Schwefelsäure an, so erhält man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; C. 1902 II, 868; vgl. B. A. S. F., D. R. P. 115335; C. 1901 II, 1136). Trägt



Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) in 3 Tle. auf 160° erhitzte Schwefelsäure von 66° B $\epsilon$  ein und hält das Reaktionsgemisch  $1\frac{1}{2}$  Stdn. auf dieser Temperatur, so werden Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) erhalten (WEINBERG, B. 20, 3354). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) läßt sich durch Behandeln mit Natronlauge und Dimethylsulfat bei 50–60° und Erhitzen des Reaktionsproduktes mit konz. Kalilauge in N.N-Dimethyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (s. u.) überführen (SMITH, Soc. 89, 1507). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Bei der Einw. von Diazoverbindungen auf Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) bilden sich keine Azo- sondern Diazoaminoverbindungen R·N:N·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H (SMITH, Soc. 89, 1507; vgl. WITT, B. 21, 3483; ERDMANN, A. 275, 281; NOELTING, BIANCHI, C. 1898 II, 1049); nur bei der Kuppelung mit p-Nitro-diazobenzol in saurer Lösung bildet sich die entsprechende Azoverbindung (NOE., Bl.). — Über Verwendung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 175; MERZ, D. R. P. 213499; C. 1909 II, 1026. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483. — NaC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS. Blättchen (aus Wasser) (FORSLING, B. 20, 2101). Unlöslich in Alkohol (ERDMANN, A. 275, 280). — KC<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS +  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Sechseckige Tafeln (F.). — Mg(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> +  $3\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Warzen (aus Wasser). Äußerst leicht löslich in Wasser (F.). — Ca(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Tafeln. 1 Tl. wasserhaltiges Salz löst sich in ca. 11 Tln. kalten Wassers (F.). — Ba(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 4 H<sub>2</sub>O. Säulen. 1 Tl. löst sich in ca. 23 Tln. kalten Wassers (F.). — Zn(C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS)<sub>2</sub> + 6 H<sub>2</sub>O. Säulen (F.).

**7-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N.N-Dimethyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)** C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Man erhitzt das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit wäßr. Natriumhydroxyd auf 50–60° und versetzt die Lösung langsam mit überschüssigem Dimethylsulfat; das gereinigte Reaktionsprodukt wird 5 Stdn. mit konz. Kalilauge erwärmt (SMITH, Soc. 89, 1507). — Nadeln (aus Wasser). F: 244°. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser und Alkohol. 100 g Wasser von 25° lösen 3,47 g der Säure (VELEY, Soc. 91, 172). Die Lösungen fluorescieren blau (S.). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: V., Soc. 91, 171. — Reagiert nicht mit Diazoniumsalzen (S.). — KC<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS. Krystalle. Leicht löslich in Wasser und Alkohol (S.).

**7-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)** C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Entsteht neben N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 749) beim allmählichen Eintragen von 10 Tln. Phenyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) in 40 Tle. Schwefelsäuremonohydrat (Clayton Aniline Co., D. R. P. 53649; *Frdl.* 2, 266; LESSER, B. 27, 2364). Entsteht auch beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) beim Erhitzen mit Natriumdisulfatlösung und Anilin (BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012; J. pr. [2] 71, 451). — Nadeln (B., Str.). — Ammoniumsalz. Nadeln. 100 Tle. einer bei 20° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 53,9 Tle. trocknes Salz (Cl. A. Co.). — Natriumsalze. NaC<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O. Blättchen (L.). — NaC<sub>16</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>NS + 3 H<sub>2</sub>O. Platten. 100 Tle. einer bei 104° gesättigten wäßr. Lösung enthalten 48,3 Tle. trocknes Salz; die alkoh. Lösung fluoresciert blau (Cl. A. Co.). — Kaliumsalz. Platten. Löslich in Wasser (Cl. A. Co.). — Calciumsalz. Nadeln oder Prismen. Löslich in Wasser (Cl. A. Co.).

**7-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Neben der N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 749) bei der Einw. von konz. Schwefelsäure auf o-Tolyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) (Clayton Aniline Co., D. R. P. 57370; *Frdl.* 3, 512). — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 15° lösen 2,09 Tle. — Calcium- und Bariumsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser.

**7-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)** C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>NS = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Beim Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286) mit Natriumdisulfatlösung und p-Toluidin (BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012; J. pr. [2] 71, 451). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 515). — Krystalle. Löslich in 14 Tln. kochendem Wasser (Bu., Str.). — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser (B. & Co.).

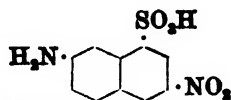
**7-[4-Oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)** C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS = HO·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>·SO<sub>3</sub>H. B. Beim Kochen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Natriumdisulfatlösung und 4-Amino-phenol (Bd. XIII,

Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

S. 427) (BUCHNER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012; J. pr. [2] 71, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 15 Tln. kochenden Wassers.

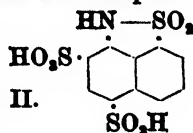
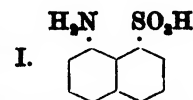
7-p-Phenetidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-[4-Äthoxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)  $C_{19}H_{17}O_3NS = C_6H_5 \cdot O \cdot C_2H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) mit Natriumdisulfidlösung und p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) (B., St., C. 1904 I, 1012; J. pr. [2] 71, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 40 Tln. kochendem, in 100 Tln. kaltem Wasser.

3-Nitro-7-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8)  $C_{10}H_7O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8), gelöst in konz. Schwefelsäure, mit 1 Mol.-Gew. konz. Salpetersäure (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3033; vgl. IMMERHEISER, D. R. P. 57023; *Frdl.* 3, 511). — *Darst.* Man löst 500 g Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) unter Umrühren in 10 kg konz. Schwefelsäure, trägt in die auf 0° bis -6° abgekühlte Lösung in kleinen Portionen 222 g Kaliumnitrat ein und gießt nach 12-stdg. Stehen auf Eis (JACOBIA, A. 323, 119). — Leicht gelblich gefärbtes amorphes Pulver. Gibt bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure Naphthylendiamin-(2,6)-sulfonsäure-(4) (S. 754) (J., A. 323, 130). Läßt sich durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure in Nitrodiazonaphthalinsulfonsäure  $C_{10}H_7O_3N_2S$  (Syst. No. 2202) überführen (J.). —  $NH_4C_{10}H_7O_3N_2S$ . Dunkelrote Prismen; verändert sich nicht beim Erhitzen auf 160° (J.). —  $Ba(C_{10}H_7O_3N_2S)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$ . Morgenrote Krystalle (J.).



#### 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1) und ihre Derivate.

8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8),  $\alpha$ -Naphthylaminmonosulfonsäure S, Schöllkopfsche  $\alpha$ -Naphthylaminmonosulfonsäure  $C_{10}H_7O_3NS$ , Formel I. B. Durch Nitrierung von Naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 155), Reduktion des dabei erhaltenen Gemisches von Nitro-naphthalin-sulfonsäuren und Abtrennung der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) aus dem Gemisch der Naphthylaminsulfonsäuren auf Grund der Schwerlöslichkeit ihres Natriumsalzes (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 40571; *Frdl.* 1, 393). Beim Reduzieren von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 168) mit Eisenpulver und Eisessig (ERDMANN, A. 275, 274). Beim Erhitzen von 1 Tl. des neutralen Natriumsalzes der Naphthysultam-disulfonsäure der Formel II (Syst. No. 4333) mit 5 Tln. 20%iger Salzsäure auf 140—150° (DRESSER, KOTHE, B. 27, 2140). — Nadeln mit 1  $H_2O$ ; verliert das Krystallwasser bei 130° (ER., A. 275, 274). 1 Tl. löst sich in 4800 Tln. Wasser von 21° und in 238 Tln. siedendem Wasser; löslich in Eisessig (ER., A. 247, 320). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1254,4 Cal. (ER., A. 275, 275), 1257,4 Cal. (ER., A. 275, 276). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,02 \times 10^{-6}$  (EBERSBAUGH, Ph. Ch. 11, 627). Die kaltgestättigte wäßrige Lösung wird durch wenig Eisenchlorid intensiv violett gefärbt; ein Tropfen Goldchlorid bewirkt eine rote, dann violette Färbung und Fluorescenz der Lösung (ER., A. 247, 322). — Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) wird von Natriumamalgam in  $\alpha$ -Naphthylamin und Schwefeldioxyd übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3032). Beim 8—10-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Wasser im Autoklaven bei 180—220° entsteht das Ammoniumsalz der Naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 275) (Höchstes Farbw., D. R. P. 74644; *Frdl.* 3, 423). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Salzsäure unter Druck (SCHULTZ, B. 20, 3162) oder mit verd. Schwefelsäure auf 180° (ER., A. 247, 328) entsteht  $\alpha$ -Naphthylamin. Durch Eintragen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in rauchende Schwefelsäure von 10% Anhydridgehalt unter Kühlung und Erhitzen der Lösung auf dem Wasserbade wird Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4,8) (S. 787) gebildet (SCHÖ., D. R. P. 40571; *Frdl.* 1, 393). Trägt man Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in rauchende Schwefelsäure von 40% Anhydridgehalt ein und erwärmt die Lösung bei 80—90°, so wird die Naphthysultam-disulfonsäure der Formel II (Syst. No. 4333) gebildet (BAY. & Co., D. R. P. 79566, 80668; *Frdl.* 4, 530, 561). Bei der Diazotierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in mineralaurer Lösung mit Natriumnitrit entsteht die entsprechende Diazonaphthalinsulfonsäure (Syst. No. 2202) (ER., A. 247, 331). Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit 3 Tln. Phosphororychlorid auf 130° entsteht Naphthysultam (Syst. No. 4197) (DANNEBERG, Am. Soc. 29, 1320). Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Ätzalkali entsteht 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55404; *Frdl.* 2, 281). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen braunstichig schwarzen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; O. 1898 II, 688). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) gibt beim Erhitzen mit Methyljodid, Methyl-



Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

alkohol und Natronlauge im geschlossenen Rohr auf etwas über 100° N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (FUSSGÄNGER, *B.* 35, 983). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) in wäBr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid im Druckkessel auf 90—100° wird N-Äthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) erhalten (BAY. & Co., D. R. P. 122066; *C.* 1901 II, 154). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (BAY. & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 170630; *C.* 1906 II, 473). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) reagiert nicht mit Benzaldehyd (ER., *A.* 247, 327). Gibt beim Kochen mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (BAY. & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* 3, 429). — Verwendung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: BAY. & Co., D. R. P. 96083; *C.* 1898 I, 1254; LEONHARDT & Co., D. R. P. 108546; *C.* 1900 I, 1183. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$ . Tafeln oder Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 24° 1,13 Tle. und bei 100° 2,67 Tle. Salz (ER., *A.* 247, 323). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{NS}$ . Blätter. 100 Tle. Wasser lösen bei 19° 3,56 Tle. und bei 100° 14,9 Tle. Salz (ER., *A.* 247, 324).

**8-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von N-Methyl-naphthylamin (Syst. No. 4197) mit konz. Kalilauge (DANNER, *Am. Soc.* 29, 1322). — Krystalle (aus siedendem Wasser).

**8-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N,N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = (\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Methyljodid, Methylalkohol und Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 100—110° (FUSSGÄNGER, *B.* 35, 983). — Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien. —  $\text{NaC}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystalle (aus Alkohol). Wird bei 130° wasserfrei.

**8-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Äthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus dem Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) durch Erhitzen der wäBr. Lösung mit 1 Mol.-Gew. Äthylbromid im Autoklaven auf 90—100° (BAYER & Co., D. R. P. 122066; *C.* 1901 II, 154). — Krystalle. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *B. & Co.*

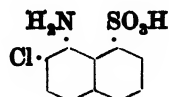
**8-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit 3,5 Tln. Anilin und 1 Tl. salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Anilin und salzsaurem Anilin bei Gegenwart von Wasser unter Druck auf 140° (KALLE & Co., D. R. P. 170630; *C.* 1906 II, 473). Aus dem sauren Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4,8) beim 30-stdg. Erhitzen mit Anilin auf 180° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158923; *C.* 1905 I, 909). — Blättchen. Schwer löslich in Wasser (*B. & Co.*, D. R. P. 70349). — N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Sulfonsäureblau, *Schultz, Tab.* No. 188; über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner *Schultz, Tab.* No. 256, 257, 265; *B. & Co.*, D. R. P. 75571; *Frdl.* 4, 717; D. R. P. 118655; *C.* 1901 I, 654. — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige Nadeln, die bei Handwärme schmelzen; sehr leicht löslich in Wasser (*B. & Co.*, D. R. P. 70349).

**8-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-o-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei 10-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit o-Toluidin bei Gegenwart von etwas Benzoesäure auf 180° bis 200° (BAYER & Co., D. R. P. 71168; *Frdl.* 3, 516). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

**8-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit überschüssigem p-Toluidin auf 140—150° (BAYER & Co., D. R. P. 71168; *Frdl.* 3, 516). Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8), p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin beim 10-stdg. Erhitzen auf 160—170° (*B. & Co.*, D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 515). Man löst Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) und überschüssiges p-Toluidin in verd. Salzsäure und erhitzt die klare Lösung unter Druck auf 150° (KALLE & Co., D. R. P. 170630; *C.* 1906 II, 473). Aus dem sauren Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4,8) durch 30-stdg. Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Benzoesäure auf 190° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 158923; *C.* 1905 I, 909). — Schwer löslich in Wasser (*B. & Co.*, D. R. P. 71158). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 189; vgl. auch *B. & Co.*, D. R. P. 75571; *Frdl.* 4, 717; D. R. P. 122065; *C.* 1901 II, 154. — Natriumsalz. Krystallwasserhaltige Blättchen, die bei Handwärme schmelzen; leicht löslich in Wasser (*B. & Co.*, D. R. P. 71158).

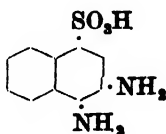
**8-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $C_{16}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* 3, 429). — Nadeln. Gibt bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure die N-Acetylverbindungen der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) und der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785).

**7-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(1), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_7O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) mit der theoretischen Menge Ferrosulfat + Ammoniak (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 79; *Ch. Z.* 17, 398). — Schwer lösliches Kristallpulver.

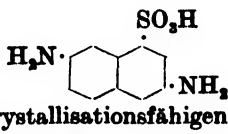


*Diaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(1).*

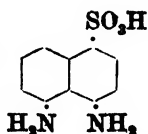
**3.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von Kongorot (Syst. No. 2187) mit Zinn und Salzsäure (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, B. 29, 1978). — Nadelchen (aus heißem Wasser). — Mit Natriumamalgam entsteht Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196).



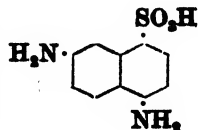
**3.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(2.6)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Nitro-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 752) durch Reduktion mit Zinnchlorür in saurer Lösung (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3033; JACCHIA, A. 323, 130). — Grauweiße Tafeln. Gibt keine kristallisationsfähigen Salze (J.).



**4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man stellt aus  $\alpha$ -Nitro-naphthalin mit rauchender Schwefelsäure zunächst 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) dar; in das auf 10° abgekühlte Sulfurierungsgemisch läßt man bei 15–20° die nötige Menge Salpeterschwefelsäure einlaufen und gießt nach 24-stdg. Stehen in Salzwasser; nach dem Erkalten scheidet sich der größte Teil der entstandenen 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) ab; diese reduziert man in wäßr. Lösung durch Erwärmen mit Eisenspänen und etwas Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 70019; *Frdl.* 3, 454). Beim Erhitzen des sauren Sulfats des Naphthylendiamins-(1.8) (Bd. XIII, S. 205) auf Temperaturen oberhalb 100°, zweckmäßig im Vakuum (BAYER & Co., D. R. P. 216075; C. 1909 II, 1950). — Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 70019). — Durch Erhitzen mit Kalkmilch unter Druck auf 220–240° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (C. & Co., D. R. P. 75962; *Frdl.* 4, 548). Durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Disulfidlösung und Behandlung des hierbei erhaltenen Produktes mit Alkali wird 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) erhalten (BAYER & Co., D. R. P. 109102; C. 1900 II, 359; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 120690; C. 1901 I, 1395; BUCHERER, J. pr. [2] 69, 73; 70, 349). Beim Kochen mit verd. Schwefelsäure erhält man ebenfalls 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (C. & Co., D. R. P. 73607; *Frdl.* 3, 455). Beim Versetzen der heißen wäßrigen Suspension von Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) mit Aceton entsteht die Verbindung  $HO_3S \cdot C_{10}H_7 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3707) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122475; *Frdl.* 6, 220). Bei der gleichzeitigen oder aufeinanderfolgenden Einwirkung von Aceton und Disulfid entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) (B. A. S. F., D. R. P. 120016; C. 1901 I, 1074; BUCHERER, J. pr. [2] 70, 349). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 77425; *Frdl.* 4, 766; D. R. P. 139908; C. 1903 I, 797; B. A. S. F., D. R. P. 121228; C. 1901 I, 1395. — Sulfat. Nadeln (C. & Co., D. R. P. 70019).



**4.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.6)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Ammoniumsalz entsteht bei 12-stdg. Erhitzen von 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 850) mit konz. Ammoniak auf ca. 180° (DAHL & Co., D. R. P. 77157; *Frdl.* 3, 480; FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, B.

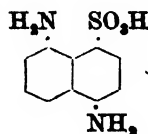


*Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.*



**29**, 1979). — Nadelchen (aus heißem Wasser). Sehr schwer löslich in kaltem Wasser (D. & Co., D. R. P. 77157). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 65834; *Frdl.* 3, 736. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit  $\text{KBr} + \text{KBrO}_3$  in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. Bestimmung mittels Methylenblaus: V., BARTELT, *C.* 1906 I, 598. — Salze: F., K. Die Lösungen der Salze mit Basen fluorescieren stark blauviolett. — Ammoniumsalz. Blättchen. Leicht löslich. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + 1,5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Schwerer löslich als das Ammoniumsalz. — Bariumsalz. Tafeln. —  $2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + 2\text{HCl} + \text{PtCl}_4$ . Ziemlich leicht lösliche gelbe Prismen (aus Wasser).

**4.8-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kocht zunächst 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 838) mit Disulfidlösung bis zur völligen Überführung in 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) und erhitzt sodann mit konz. Ammoniak im geschlossenen Rohr (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 232). Beim Kochen von  $\text{N}^1$ -Acetyl-naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) mit n-Natronlauge am Rückflußkühler (*B.*, U., *J. pr.* [2] 80, 225). — Graublaue Blättchen. — Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung auf dem Wasserbad und Kochen des hierbei erhaltenen Produktes mit konz. Natronlauge in 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 833) überführen.



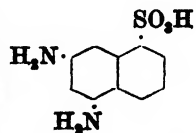
**8-Amino-4-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1),  $\text{N}^1$ -Acetyl-naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$  =  $(\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei der Reduktion von N-Acetyl-5-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 744) mit Zinkstaub und Salzsäure bei  $30^\circ$  (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 223). — Schwer löslich in kaltem und heißem Wasser. — Läßt sich durch Kochen mit Natriumdisulfidlösung und Kochen des hierbei erhaltenen Produktes mit konz. Natronlauge in 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 838) überführen. — Natriumsalz. Krystalle. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser.

**5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 2-Benzolazo-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2187) mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade (WITT, *B.* 21, 3486; GATTERMANN, SCHULZE, *B.* 30, 53). — Blättchen. Schwer löslich in Wasser; die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid tief smaragdgrün gefärbt (W.). — Beim Behandeln mit Natriumamalgam in Gegenwart von  $\text{SO}_2$  entsteht Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196) (G., SCH.).

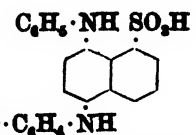


**5-Amino-6-anilino-naphthalin-sulfonsäure-(1),  $\text{N}^2$ -Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(5)**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$  =  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Man stellt aus N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 749) und p-Diazobenzolsulfonsäure die Azoverbindung  $\text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{SO}_3\text{H}$  (Syst. No. 2187) dar und spaltet diese durch Behandlung mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (LESSER, *B.* 27, 2367). — Flockiger Niederschlag. —  $\text{NaC}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ . Krystallfitter. Leicht löslich in Wasser. Wird von Eisenchlorid grün gefärbt.

**5.7-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(1), Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6–8-stdg. Erhitzen von Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XI, S. 228) mit Ätznatron auf  $140\text{--}150^\circ$  und 12–20-stdg. Erhitzen des Reaktionsproduktes mit Ammoniak und Salmiak auf  $175^\circ$  (KALLE & Co., D. R. P. 94075; *Frdl.* 4, 601). Bei der Reduktion von 5.7-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 170) mit Zinnchlorür und Salzsäure (DANNERTH, *Am. Soc.* 29, 1327). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser (K. & Co.).



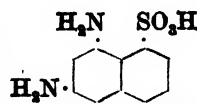
**8-Anilino-5-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(1),  $\text{N}^4$ -Phenyl- $\text{N}^1$ -[4-oxy-phenyl]-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man oxydiert N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 753) gemeinsam mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und behandelt die violette alkalische Lösung des gebildeten Indophenolfarbstoffs mit Schwefelnatrium (Chem. Fabr. SANDOX, D. R. P. 162156; *O.* 1905 II, 866). — Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol. Die Lösung in Alkalisulfiden oder -sulfiten ist gelblich und haltbar. Die Lösung





in Alkalien oxydiert sich an der Luft wieder zu dem violetten Indophenol. Beim Erhitzen mit Alkalipolysulfiden auf  $120^\circ$  entsteht ein grüner Schwefelfarbstoff (vgl. dazu *Schultz*, Tab. No. 746).

**6.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (1), Naphthylendi-amin-(1.3)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_{10}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) oder der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278) mit Ammoniak und Salmiak auf  $160-180^\circ$  (KALLE & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* 4, 599). — Blättchen. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die wäBr. Lösung fluoresciert grün und wird von Eisenchlorid rotbraun gefärbt.



**8 - Äthylamino - 6 - anilino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N<sup>1</sup>-Äthyl-N<sup>3</sup>-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8)**  $C_{18}H_{18}O_3N_2S = (C_6H_5 \cdot NH)(C_6H_5 \cdot NH)C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . **B.** Durch 5—6-stdg. Erhitzen von N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf  $160-170^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* 4, 597). — Gelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser, leicht in Alkalien; die alkoh. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blaugrün.

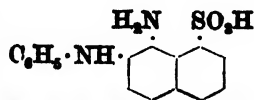
**6.8 - Dianilino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N,N'-Diphenyl - naphthylendi-amin-(1.3)-sulfonsäure-(8)**  $C_{22}H_{16}O_3N_2S = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . **B.** Durch 3—6-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf  $150-170^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* 3, 501). — Gelbes Krystallpulver. Sehr wenig löslich in heißem Wasser und Alkohol, etwas leichter in Eisessig; ziemlich leicht löslich in Alkohol und Eisessig bei Gegenwart von Natriumacetat (B. & Co., D. R. P. 75296). — Verwendung zur Darstellung blauer Azinfarbstoffe: BAYER & Co., D. R. P. 79189, 86223, 86224, 87671, 206646; *Frdl.* 4, 428, 434, 436, 437; 9, 266; C. 1909 I, 1059.

**8 - Äthylamino - 6 - o-toluidino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N<sup>1</sup>-Äthyl-N<sup>3</sup>-o-tolyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8)**  $C_{19}H_{20}O_3N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(C_6H_5 \cdot NH)C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . **B.** Durch 5—6-stdg. Erhitzen von N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit o-Toluidin und salzsaurem o-Toluidin auf  $160-170^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* 4, 597). — Braungelbes Pulver. Sehr wenig löslich in Wasser; leicht löslich in Alkalien. Die alkoh. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert gelblichgrün.

**8 - Äthylamino - 6 - p-toluidino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N<sup>1</sup>-Äthyl-N<sup>3</sup>-p-tolyl-naphthylendiamin - (1.3) - sulfonsäure - (8)**  $C_{19}H_{20}O_3N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)(C_6H_5 \cdot NH)C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . **B.** Beim Erhitzen von N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf  $160-170^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 86222; *Frdl.* 4, 431). — Verwendung zur Darstellung blauer Azinfarbstoffe: B. & Co.

**6.8 - Di - p - toluidino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N,N'-Di-p-tolyl-naphthylendi-amin-(1.3)-sulfonsäure-(8)**  $C_{24}H_{20}O_3N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . **B.** Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf  $150-170^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* 3, 500). — Schwer löslich in heißem Wasser mit gelber Farbe, sehr wenig in Alkohol, etwas leichter in Eisessig; bei Gegenwart von Natriumacetat in Alkohol und Eisessig ziemlich leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 75296). — Gibt mit p-Diazobenzolsulfonsäure eine Azoverbindung, die beim Erwärmen mit Schwefelsäure auf  $80-90^\circ$  einen blauen Azinfarbstoff liefert (B. & Co., D. R. P. 82240; *Frdl.* 4, 393). Gibt mit p-Nitroso-dimethylanilin und rauchender Schwefelsäure einen violetten Azinfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 78497; *Frdl.* 4, 427). Verwendung zur Darstellung weiterer Azinfarbstoffe: B. & Co., D. R. P. 86223, 206646; *Frdl.* 4, 434; 9, 266; C. 1909 I, 1059. —  $NaC_{24}H_{21}O_3N_2S$ . Earblos, Leicht löslich in warmem Wasser (B. & Co., D. R. P. 75296).

**8 - Amino - 7 - anilino - naphthalin - sulfonsäure - (1), N<sup>3</sup>-Phenyl-naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(8)**  $C_{18}H_{14}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Man stellt aus N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 751) und p-Diazobenzolsulfonsäure die Azoverbindung  $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot N:N \cdot C_{10}H_7 \cdot (NH \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H$  (Syst. No. 2187) dar und spaltet diese durch Behandlung mit Zinnchlorür und rauchender Salzsäure (LESSER, B. 27, 2368). — Nadeln. Fast unlöslich in Wasser und Alkohol.



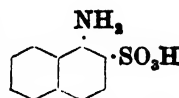
**2. Aminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_8O_3S = C_{10}H_7 \cdot SO_3H$  (Bd XI, S. 171). Vgl. auch No. 3, S. 769.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

## Monoaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2).

## 1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

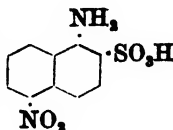
**1-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2),  $\alpha$ -Naphthylamin- $\lambda$ -monosulfonsäure  $C_{10}H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S.1212) und Sulfamidsäure auf  $180-185^\circ$  (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* 23, 175, 177, 180; vgl. PAAL, JÄNICKE, *B.* 28, 3164). Entsteht ferner durch Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin mit aromatischen Aminosulfonsäuren, z. B. Sulfanilsäure, auf  $180-190^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 75319; *Frdl.* 3, 428) oder mit Naphthionsäure bezw. anderen Naphthylaminsulfonsäuren auf  $170-190^\circ$  (B. & Co., D. R. P. 77118; *Frdl.* 3, 429). Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen des Natriumsalzes der  $\alpha$ -Naphthyl-sulfamidsäure (Bd. XII, S. 1254) im Kohlendioxydstrom auf  $185-190^\circ$  (TOBIAS, D. R. P. 79132; *Frdl.* 4, 527). Das Natriumsalz entsteht aus naphthionsaurem Natrium beim Erhitzen auf  $200-250^\circ$  (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 56563; *Frdl.* 2, 269; CLEVE, *B.* 24, 3472) im Kohlendioxydstrome unter Rühren (ERDMANN, *A.* 275, 226) oder besser beim Erhitzen in siedendem Naphthalin (B. & Co., D. R. P. 72833; *Frdl.* 3, 427). Zur Reinigung der Säure kann die Überführung in das Calciumsalz dienen (ER., *A.* 275, 229). — Nadeln (aus Wasser). Rhombisch bipyramidal (MORTON, *B.* 24, 3472; *Z. Kr.* 23, 155; vgl. GROTH, *Ch. Kr.* 5, 407). Schmilzt unter Zers. bei  $262-265^\circ$  (DE R. DE W.),  $272^\circ$  (PAAL, JÄNICKE, *B.* 28, 3165). Unlöslich in Alkohol und Benzol (DE R. DE W.); 100 g wäbr. Lösung halten bei  $0^\circ$  0,24 g, bei  $20^\circ$  0,41 g, bei  $50^\circ$  0,80 g, bei  $100^\circ$  3,10 g (DOLINSKI, *C.* 1905 I, 1233; *B.* 38, 1835). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1258,1 Cal. (ER., *A.* 275, 263). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 624. Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 167. — Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 76073, 80510; *Frdl.* 4, 209, 210; GEIGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* 4, 212. —  $NH_4C_{10}H_7O_3NS$ . Schuppen. F:  $265^\circ$  (DE R. DE W.). Leicht löslich (CL.). —  $NaC_{10}H_7O_3NS$ . Schuppen. Löst sich in 10 Tln. siedenden und 60 Tln. kalten Wassers (CL.; vgl. ER., *A.* 275, 263). —  $KC_{10}H_7O_3NS$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (CL.). —  $AgC_{10}H_7O_3NS$ . Krystallinischer Niederschlag (CL.). —  $Mg(C_{10}H_7O_3NS)_2 + 8H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich (CL.). —  $Ca(C_{10}H_7O_3NS)_2$ . Prismen (aus Wasser). Löslich in 20 Tln. siedenden Wassers (ER., *A.* 275, 228). —  $Ba(C_{10}H_7O_3NS)_2 + H_2O$ . Schuppen. Schwer löslich (CL.). —  $Zn(C_{10}H_7O_3NS)_2 + 5H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich (CL.). —  $Pb(C_{10}H_7O_3NS)_2 + H_2O$ . Schuppen. Schwer löslich (CL.). —  $Mn(C_{10}H_7O_3NS)_2 + H_2O$ . Quadratische Tafeln. Ziemlich leicht löslich (CL.).



**1-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, N-Äthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2)  $C_{12}H_{11}O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen des Silbersalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) mit Äthyljodid im Druckrohr auf  $100^\circ$  (DE RUIJTER DE WILDT, *R.* 23, 185). — Nadeln (aus Wasser). F:  $207-208^\circ$ . Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Benzol. —  $KC_{12}H_{11}O_3NS$ . Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

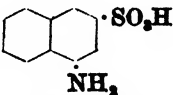
**1-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2)  $C_{12}H_{11}O_4NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) mit Essigsäureanhydrid (CLEVE, *B.* 24, 3473). — Nadeln mit  $1H_2O$  (aus Wasser). Verliert das Krystallwasser bei  $150^\circ$ .

**5-Nitro-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2)  $C_{10}H_6O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. von Salpeterschwefelsäure auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) bei höchstens  $15^\circ$  (CASSELLA & Co., D. R. P. 70890; *Frdl.* 3, 482). — Gelbe Flocken. Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Gelbe Blättchen.



## 4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

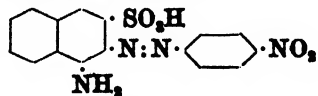
**4-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2), Clevesche Naphthylaminmonosulfonsäure  $C_{10}H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 185) mit Ferrosulfat (CLEVE, *B.* 21, 3271; vgl. *B.* 19, 2181). Beim Behandeln einer alkal. Lösung der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Natriumamalgam (FRIEDLÄNDER, LUCHT, *B.* 26, 3032). Entsteht ferner beim Kochen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit 75%iger Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 64979; *Frdl.* 3, 425). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser (FR., *B.* 26, 1951). — Bei der Sulfurierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) mit rauchender Schwefelsäure



Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

(20%  $SO_2$ -Gehalt) bei höchstens  $20^\circ$  entsteht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5) (ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 78, 55). Beim Behandeln von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) in alkoh. Suspension mit Stickstofftrioxyd erhält man die entsprechende Diazo-naphthalin-sulfonsäure  $C_{10}H_8O_2N_2S$  (Syst. No. 2202) (CL., B. 21, 3272). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) geht beim Erhitzen mit Wasser unter Druck in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, 270) über (K. & Co., D. R. P. 64979). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Ammoniak und Salmiak auf  $160-180^\circ$  entsteht Naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, 200) (K. & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* 4, 598). Beim Erhitzen der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf höchstens  $140^\circ$  entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Erhitzt man aber auf  $150-170^\circ$ , so entsteht N,N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 200) (B. & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* 3, 501). Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) reagiert mit 4-Nitro-benzoldiazoniumchlorid in Gegenwart von Natriumacetat unter Bildung der Nitrobenzoldiazo-naphthylaminsulfonsäure nebenstehender Formel (Syst. No. 2187) (GATTERMANN, SCHULZE, B. 30, 54). Zur Verwendung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. z. B.: B. & Co., D. R. P. 65262; *Frdl.* 3, 769.

Verwendung zur Darstellung eines gelben Farbstoffs durch Kondensation mit Formaldehyd in saurer Lösung: BAYER & Co., D. R. P. 179020; *O.* 1907 I, 776. —  $NaC_{10}H_7O_2NS$ . Schuppen. Leicht löslich (CL., B. 21, 3271). —  $AgC_{10}H_7O_2NS + H_2O$ . Mikroskopische Nadeln (CL., B. 21, 3272). —  $Ba(C_{10}H_7O_2NS)_2 + H_2O$ . Nadeln oder Blättchen (CL., B. 21, 3272; *Fr.*, B. 28, 1951). —  $Pb(C_{10}H_7O_2NS)_2$ . Prismen (CL., B. 21, 3272).



Amid  $C_{10}H_7O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Das Hydrojodid entsteht durch Reduktion von 4-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 185) mit Jodwasserstoffsäure; man löst in Wasser und fällt mit Ammoniak (CLEVE, B. 21, 3272). — Nadeln mit  $1 H_2O$ . F:  $131^\circ$ . —  $C_{10}H_7O_2N_2S + HCl$ . Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser.

4-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(3), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)  $C_{19}H_{13}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf höchstens  $140^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). — In Wasser etwas löslich (B. & Co., D. R. P. 70349). — Gibt beim Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf  $160-170^\circ$  N<sup>2</sup>-Phenyl-N<sup>2</sup>-p-tolyl-naphthylendiamin-(1.3) (Bd. XIII, S. 200) (B. & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* 4, 597). Bei Verwendung von Anilin entsteht N,N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3) (B. & Co., D. R. P. 78854). — Natriumsalz. Nadeln. In Wasser ziemlich leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 70349).

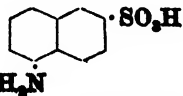
4-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(3), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)  $C_{17}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf  $120-135^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 71158, 75296; *Frdl.* 3, 501, 516). — In Wasser etwas löslich. — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser.

4-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(3)-amid, [N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)]-amid  $C_{15}H_{13}O_4N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot NH_2$ . B. Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)-amid und Essigsäureanhydrid (CLEVE, B. 21, 3273). — Nadeln (aus Wasser). F:  $220-221^\circ$ .

4-Ureido-naphthalin-sulfonsäure-(3)-ureid  $C_{15}H_{13}O_4N_4S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6 \cdot SO_3 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3)-amid und Kaliumcyanat (CLEVE, B. 21, 3273). — Amorphes Pulver. F:  $273^\circ$ . Fast unlöslich in Wasser; leicht löslich in Natronlauge.

#### 5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

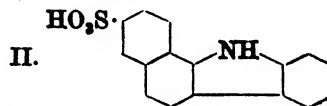
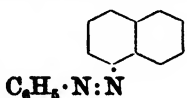
5-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6), Clevesche Naphthylaminmonosulfonsäure  $\beta$ ,  $\alpha$ -Naphthylamin- $\mu$ -monosulfonsäure  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt 400 g  $\alpha$ -Naphthylamin 22 Stunden mit 2000 g konz.  $H_2SO_4$  auf  $125-130^\circ$  und neutralisiert nach dem Erkalten und Verdünnen mit 16 l Wasser mit Kalkmilch; nach der Entfernung des Calciumsulfats dampft man auf  $1\frac{1}{2}$  l ein und läßt erkalten, wodurch das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) teilweise zur Abscheidung gelangt; die Mutterlauge verdampft man zur Trockne und versetzt dann mit soviel absol. Alkohol, daß ein dünnflüssiger Brei entsteht; man filtriert nach mehrstündigem Stehen und kocht den Rückstand noch mehrmals mit absol. Alkohol aus; die alkoh. Lösungen enthalten gleichfalls das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5); mehrmalige



Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

Behandlung des bei der Extraktion mit Alkohol hinterbliebenen Rückstandes mit kaltem Methylalkohol löst das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) und läßt das Calciumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) zurück (ERDMANN, A. 275, 200, 204, 221; vgl. HIRSCH, B. 21, 2371). Bei der Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 186) mit Schwefelammonium (CLEVE, *Of. Sv.* 1876, No. 7, S. 54; *Bl.* [2] 26, 447) oder mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (ER., A. 275, 266). — Wird aus einer heißen alkalischen Lösung durch Salzsäure in Nadeln gefällt, die sich schnell in würfelartige Krystalle umwandeln; in eben dieser Form krystallisiert die Säure auch aus heißem Wasser; bei langsamer Krystallisation schießt sie in Blättchen an; erfolgt die Abscheidung aus konz. Salzlösungen durch Salzsäure, aber, durch Anwesenheit von Naphthylaminpolysulfonsäuren verzögert, erst nach einigen Tagen, so krystallisiert die Säure mit 2 H<sub>2</sub>O in Tafeln (ER., A. 275, 207; vgl. A. 275, 267). Das Krystallwasser entweicht zum größten Teil im Exsiccator über Schwefelsäure (ER., A. 275, 207). 1 Tl. Säure löst sich in 1000 Tln. Wasser von 16° (ER., A. 275, 208). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1258,4 Cal. (ER., A. 275, 268). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,95 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 626). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 169. Die wäßr. Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung kornblumenblau gefärbt (ER., A. 275, 208). — Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) wird durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure (1 Vol. H<sub>2</sub>O, 2 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) auf 200° nicht verändert [Unterschied von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) und -(5)] (ER., A. 275, 199). Gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure eine Diazoverbindung, die beim Kochen mit angesäuertem Wasser Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 274) liefert (ER., A. 275, 213). Läßt sich durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung auf 120–150° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalien in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) überführen (BAYER & Co., D. R. P. 109102; C. 1900 II, 359). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 760) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Gibt beim Kochen mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung ein Produkt (vgl. FRIEDLÄNDER, B. 54 [1921], 621; FUCHS, NISZEL, B. 60 [1927], 209), das beim Erhitzen mit verd. Natronlauge die Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure der Formel I (Syst.

No. 2154), beim Erhitzen mit starker Salzsäure Naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) und die Benzocarbazolsulfonsäure der Formel II (Syst. No. 3378) liefert (BUCHERER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] 81, 5, 26). Über Verwendung der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) zur Darstellung von Azofarbstoffen s.: BAYER & Co., D. R. P. 65262, 67261, 71015, 75411, 86420, 92799; *Frdl.* 3, 669, 769, 774, 782; 4, 755, 843; CASSELLA & Co., D. R. P. 83572, 87973; *Frdl.* 4, 735, 863; *Schultz, Tab.* No. 278, 492. — NaC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS + H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Wasser und Methylalkohol, schwer in Äthylalkohol und in Kochsalzlösung (ER., A. 275, 209). — NaC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS + 4½ H<sub>2</sub>O. Tafeln. Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure nicht vollständig (ER., A. 275, 269). — KC<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS + H<sub>2</sub>O. Krystalle. Unlöslich in absol. Alkohol, sehr leicht löslich in Wasser (ER., A. 275, 210). — Mg(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 12 H<sub>2</sub>O. Tafeln (ER., A. 275, 211). — Ca(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Krystalle. Wird bei 110° wasserfrei; leicht löslich in Wasser; 1 l absol. Alkohol löst in der Kälte 0,2 g und bei Siedehitze 0,7 g; 1 l siedender Methylalkohol löst 0,9 g (ER., A. 275, 210). — Ca(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 7 H<sub>2</sub>O. Rhombenförmige Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser; verwittert rasch (ER., A. 275, 270). — Ba(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O. Nadeln. Ziemlich schwer löslich (ER., A. 275, 270). — Zn(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 12 H<sub>2</sub>O. Tafeln (aus Wasser) (ER., A. 275, 212, 270). — Cd(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub>. Nadelbüschel (ER., A. 275, 271). — Cd(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 4 oder 6 H<sub>2</sub>O. Rhomben (ER., A. 275, 212, 271). — Cd(C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>NS)<sub>2</sub> + 8 H<sub>2</sub>O. Nadeln (ER., A. 275, 212).



Amid C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S = H<sub>2</sub>N·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·SO<sub>2</sub>·NH<sub>2</sub>. B. Aus 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 186) mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure (D: 1,5) und rotem Phosphor bei längerem Erhitzen; man zerlegt das gebildete Hydrojodid durch Ammoniak (ERBOM, B. 24, 330). — Nadeln (aus Alkohol). Schmilzt bei 218–219° unter Verkohlung. Schwer löslich in kaltem Alkohol. — C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S + HCl. Schuppen.

5-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Methyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NS = CH<sub>3</sub>·NH·C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>·SO<sub>2</sub>H. B. Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) mit Methyljodid und Natronlauge in Methylalkohol auf 100–110° (FUSSENGER, B. 35, 982). — Leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. — NaC<sub>11</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>NS + H<sub>2</sub>O. Wird bei 140° wasserfrei.

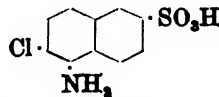
Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

**5-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) durch Erhitzen mit Anilin, eventuell unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* 1905 I, 975). — Sehr wenig löslich in Wasser (B. & Co.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* 1908 II, 1224. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co.).

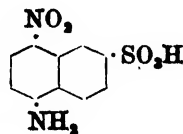
**5-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) durch Erhitzen mit p-Toluidin, eventuell unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* 1905 I, 975). — Fast unlöslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* 1908 II, 1224. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser (B. & Co.).

**5-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid, [N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)]-amid**  $C_{18}H_{15}O_3N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3 \cdot NH_2$ . B. Durch Kochen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)-amid mit überschüssigem Essigsäureanhydrid (EKBOM. *B.* 24, 331). — Nadeln (aus Alkohol). F: 238–239°.

**6-Chlor-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_7O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Chlor-5-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit Ferrosulfat in Gegenwart von Soda (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 87). — Nadelchen (aus Wasser) mit 1 (?)  $H_2O$ . —  $NaC_{10}H_7O_3NClS + \frac{1}{2} H_2O$ . Tafelchen. —  $KC_{10}H_7O_3NClS$ . Tafeln. —  $Ba(C_{10}H_7O_3NClS)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Schuppen. Sehr wenig löslich.



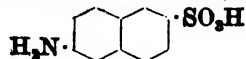
**8-Nitro-5-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_7O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Nitrieren von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) in Schwefelsäure-monohydrat mit Salpeterschwefelsäure (43%  $HNO_3$ ) bei höchstens 10° (CASSELLA & Co., D. R. P. 73502; *Frdl.* 3, 511). — Hellgelbe Krystalle (aus Wasser). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 118124, 119662; *C.* 1901 I, 602, 979.



**8-Nitro-5-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Oxy-phenyl]-4-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{13}O_5N_2S = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(NO_2) \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) in wäbr. Lösung in Gegenwart von Kreide (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 123922; *C.* 1901 II, 798). — Krystallinisches braungelbes Pulver (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser, ziemlich leicht in Alkohol. Die braunviolette Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen violett. — Verwendung zur Darstellung von Schwefelfarbstoffen: Ch. F. S.

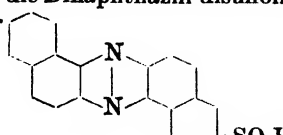
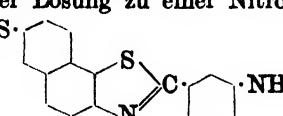
#### 6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

**6-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), Brönnersche Säure** [ein aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) bestehendes Gemisch (vgl. GREEN, *Soc.* 55, 35; *B.* 22, 722) wurde als Dahlische  $\beta$ -Naphthylamin-sulfonsäure II bezeichnet]  $C_{10}H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht fast ausschließlich bei 2–3-stdg. Erhitzen äquimolekularer Mengen  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) und konz. Schwefelsäure auf 200–210° (LIEBMANN, *Moniteur scient.* [3] 15 [1885], 1043; Deutsche Patentanmeldung L. 3205 [1885]; *Frdl.* 1, 420; vgl. SCHULTZ, Die Chemie des Steinkohlenteers, 4. Aufl., Bd. I [Braunschweig 1926], S. 364). Neben sehr wenig Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) beim Schmelzen von  $\beta$ -Naphthylamin mit Kaliumdisulfat bei 230° (BRISCHOFF, *B.* 23, 1914). Bei 1-stdg. Erhitzen von schwefelsaurem  $\beta$ -Naphthylamin mit 3 Tln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf 160–170°, neben etwa der gleichen Menge Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (GREEN, *Soc.* 55, 34; *B.* 22, 721; vgl. BAYER, *DUISBERG*, *B.* 20, 1428; WEINBERG, *B.* 20, 2909, 3353; SCHULTZ, *B.* 20, 3158; ERDMANN, *B.* 21, 639; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 59, 188). In geringer Menge bei längerem Erhitzen von  $\beta$ -Naphthylamin mit 3–3½ Tln. Schwefelsäure (66° Bé) auf ca. 120°, neben anderen Naphthylamin-sulfonsäuren (DAHL & Co., D. R. P. 29084; *Frdl.* 1, 422; GREEN, *Soc.* 55, 34; *B.* 22, 721;



Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.



vgl. auch FORSLING, B. 19, 1715; 20, 2099). Beim Erhitzen des Ammoniumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit Calciumhydroxyd oder Soda und Wasser unter Druck auf 180° (Farbfabrik vorm. BRÖNNER, D. R. P. 22547; *Frdl.* 1, 414) oder mit wäbr. Ammoniak unter Druck auf 250—280° (Gr., *Soc.* 55, 37; B. 22, 724). Beim Erhitzen eines Alkalisalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) im Ammoniakstrom auf 200—250° (LANDSHOFF, B. 16, 1932; D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Ammoniumsulfid und Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] 70, 357). Entsteht als Hauptprodukt neben Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7), wenn man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748) oder Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) in 3 Tle. auf 160° erwärmte Schwefelsäure einträgt und sodann 1½ Stunden diese Temperatur beibehält (WEINBERG, B. 20, 3354). Trennung von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) s. bei dieser (S. 763). — Krystalle mit 1 H₂O (FORSLING, B. 20, 77). 1 Tl. der wasserhaltigen Säure löst sich in 7790 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, *Chem. Weekblad* 25 [1928], 41; C. 1928 I, 1288). 1,6 Tle. Säure lösen sich in 1000 Tln. Wasser von 100° (WEI., B. 20, 2909 Anm.). Die wäbr. Lösung der Säure (sowie ihrer Salze) fluoresciert blau (FORSLING, B. 20, 77). — Bei der Einw. von Natriumhypochlorit auf das Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) entsteht die Dinaphthazin-disulfonsäure (Syst. No. 3707) der nebenstehenden Formel (MEIGEN, HO₃S··SO₃H NORMANN, B. 33, 2717). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) wird von rauch. Schwefelsäure (20% SO₃) in Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6) (S. 787) und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) übergeführt (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 62, 164; vgl. FORSLING, B. 21, 3495). Durch Kochen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit viel wäbr. Natriumdisulfidlösung, Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen erhält man Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 134401; C. 1902 II, 868; vgl. D. R. P. 126136; C. 1901 II, 1138). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) liefert eine Diazoverbindung (Syst. No. 2202) (FORSLING, B. 20, 80), die durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in die entsprechende Hydrazinonaphthalin-sulfonsäure (Syst. No. 2082) übergeführt werden kann (BU., SCHMIDT, *J. pr.* [2] 79, 396). Kondensiert sich mit 3-Nitro-benzaldehyd in neutraler Lösung zu einer Nitrobenzalverbindung, die beim Erhitzen mit Alkalipolysulfid HO₃S··NH₂ in das Naphthothioazolderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390) übergeht (BAYER & Co., D. R. P. 165126; C. 1905 II, 1755). Liefert beim Erhitzen ihres Natriumsalzes mit Anilin und Natriumdisulfidlösung N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 762) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; C. 1901 II, 670; BU., STROHMANN, C. 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435). Diese entsteht auch beim Erhitzen der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Über Verwendung der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz*, *Tab.* No. 172, 174, 176, 177, 230, 302, 316, 357, 365, 366, 368, 370; B. A. S. F., D. R. P. 120322; C. 1901 I, 1131; BAYER & Co., D. R. P. 151668; C. 1904 II, 1559. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit KBr + KBrO₃ in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1285; *Fr.* 33, 92.

Salze: FORSLING, B. 20, 77. NH₄C₁₀H₇O₃NS + H₂O. Nadeln. Verliert im Exsiccator sein Krystallwasser. — NaC₁₀H₇O₃NS + 2 H₂O. Nadeln. Löslich in ca. 40 Tln. kalten Wassers. — KC₁₀H₇O₃NS + H₂O. Nadeln. Verliert im Exsiccator sein Krystallwasser. 1 Tl. löst sich in ca. 40—50 Tln. Wasser. — Cu(C₁₀H₇O₃NS)₂ + 4 H₂O. Musivgoldfarbene Nadeln. Äußerst schwer löslich in Wasser. — AgC₁₀H₇O₃NS + H₂O. Pulveriger Niederschlag. — Mg(C₁₀H₇O₃NS)₂ + 6 H₂O. Blätter oder Nadelchen. — Ca(C₁₀H₇O₃NS)₂ + 6 H₂O. Blätter. Löslich in ca. 225 Tln. kalten Wassers. — Ba(C₁₀H₇O₃NS)₂ + 6 H₂O. Nadeln. Löslich in ca. 450 Tln. kalten Wassers. — Zn(C₁₀H₇O₃NS)₂ + 4 H₂O. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Pb(C₁₀H₇O₃NS)₂ + 2 H₂O. Krystallinischer Niederschlag. Äußerst schwer löslich in Wasser.

**6-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Methyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)** C₁₁H₁₁O₃NS = CH₃·NH·C₁₀H₇·SO₃H. B. Aus dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) durch Erhitzen mit Methylaminsulfidlösung und Methylaminlösung im geschlossenen Gefäß auf 125° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121683; C. 1901 II, 74). Man erhitzt das mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührte Natriumsalz der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit einer wäbr. Lösung von methylschwefelsaurem Natrium im Autoklaven auf 180—200° (BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* 1, 434). — Krystallinisch. In Wasser sehr wenig löslich (B. A. S. F.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 41510, 41761, 43204; *Frdl.* 1, 435, 480; 2, 377. — Natriumsalz. Asbestähnliche Krystalle (B. A. S. F.).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.



**6-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{13}O_8NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 190° bis 200°, neben Phenyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1275) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 38424; *Frdl.* 1, 417). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und Natriumdisulfidlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* 1901 II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 449), zweckmäßig in Gegenwart von Dimethylanilin (Bu., Str.). Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit Anilin und Natriumdisulfidlösung (B. A. S. F.; Bu., Str.). — Tafeln. Löslich in 15 Tln. heißem Wasser, in 60 Tln. kaltem Wasser (Bu., Str.). — Natriumsalz. Löslich in 22 Tln. heißem Wasser (Bu., Str.). — Anilinsalz  $C_6H_5N + C_{16}H_{13}O_8NS$ . Löslich in 20 Tln. heißem Wasser (Bu., Str.). — p-Toluidinsalz  $C_7H_7N + C_{16}H_{13}O_8NS$ . Löslich in 65 Tln. heißem Wasser (Bu., Str.).

**6-o-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-o-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{15}O_8NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit o-Toluidin und Natriumdisulfidlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* 1901 II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 451). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit o-Toluidin in Natriumdisulfidlösung (B. A. S. F.). — Blättchen. Löslich in 67 Tln. heißem Wasser (Bu., Str.).

**6-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{15}O_8NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 200°, neben p-Tolyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1277) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 38424; *Frdl.* 1, 417). Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und Natriumdisulfidlösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; *C.* 1901 II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 451). Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und Natriumdisulfidlösung (B. A. S. F.). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). — Krystalle. Löslich in 6 Tln. siedendem Wasser (Bu., Str.). — Natriumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (B. & Co.).

**6-[4-Oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{13}O_8NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) und Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 451). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in siedendem Wasser.

**6-p-Phenetidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Äthoxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{18}H_{17}O_8NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) und Natriumdisulfidlösung (Bu., Str., *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 451). — Blättchen. Löslich in 50 Tln. siedendem Wasser, in 140 Tln. kaltem Wasser. — Natriumsalz. Sehr wenig löslich.

**6-[3-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[3-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{11}O_8NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäsr. Lösung mit Kupfer oder Kupfersalzen auf 120° (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; *C.* 1903 II, 1152). — Blättchen. Schmilzt noch nicht bei 280°. Schwer löslich in Wasser.

**6-[3-Sulfo-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[3-Sulfo-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{11}O_8NS_2 = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit dem Natriumsalz der Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688) und Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 451). —  $NaC_{16}H_{11}O_8NS_2$ . Löslich in 3 Tln. heißem Wasser.

**6-[4-Sulfo-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[4-Sulfo-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{11}O_8NS_2 = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit sulfanilisaurem Natrium (S. 688) und Natriumdisulfidlösung (Bu., Str., *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 451). —  $NaC_{16}H_{11}O_8NS_2$ . Krystalle. Löslich in 3 Tln. siedendem Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

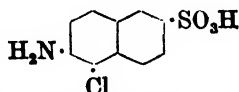
**Bis-[6-sulfo-naphthyl-(2)]-amin**, [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6,6')  $C_{20}H_{14}O_6NS_2 = HN(C_{10}H_7 \cdot SO_3H)_2$ . B. Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) mit ca.  $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew. neutralem Ammoniumsulfid in 40%iger wäßr. Lösung auf dem Wasserbade (BUCHERER, STOHRMANN, *J. pr.* [2] 71, 438). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

**6-[4-Amino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)  $C_{18}H_{14}O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) mit salzsauerm p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) und Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, STOHRMANN, *C.* 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 435, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 15 Tln. siedendem Wasser. — Natriumsalz. Täfelchen.

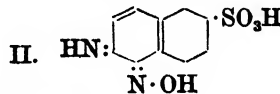
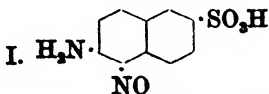
**6-[4-Acetamino-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, N-[4-Acetamino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)  $C_{18}H_{16}O_5N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Aus N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) und Acetanhydrid bei  $50^\circ$ – $60^\circ$  (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 267). — Leicht löslich in Wasser. —  $NaC_{18}H_{16}O_5N_2S$ . Krystallinisches Pulver.

**Anhydro-[4,4'-diamino-4''-[6-sulfo-naphthyl-(2)-amino]-triphenylcarbinol}**  $C_{29}H_{22}O_5N_3S = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C : C_6H_4 \cdot N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$  oder  $HN : C_6H_4 : C(C_6H_4 \cdot NH_2) \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . B. Man behandelt Parafuchsin (Bd. XIII, S. 752) mit Natriumdisulfid und Schwefeldioxyd in wäßr. Lösung, kocht die farblose Lösung mit dem Natriumsalz der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282) und Natriumdisulfid, filtriert von dem Pararosanilinsalz (Farbesalz) der Naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XIII, S. 753) ab und kocht das Filtrat mit Salzsäure; als Nebenprodukt entsteht ein Farbstoff (BUCHERER, STOHRMANN, *Zeitschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 3, 80; *C.* 1904 I, 1012). — Braunes krystallinisches Pulver mit 2  $H_2O$ . Wird bei  $110^\circ$  wasserfrei. Sehr wenig löslich in Wasser mit dunkelblauer Farbe. Färbt Wolle blau. Verbindet sich leicht mit Disulfid.

**5-Chlor-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)  $C_{10}H_7O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von salzsauerm 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) mit der 4-fachen Menge Schwefelsäure (2%  $SO_3$ ) auf  $100^\circ$  (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 59, 141, 189). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148882; *C.* 1904 I, 619. — Die Salze sind schwer löslich (A., W., *Chem. N.* 59, 141).  $NaC_{10}H_7O_3NClS + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Platten.

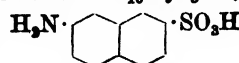


**5-Nitroso-6-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, 1-Nitroso-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6)  $C_{10}H_7O_3N_2S$  (Formel I) ist desmotrop mit Naphthochinon-(1,2)-imid-(2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6) (Formel II), Bd. XI, S. 333.



#### 7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

**7-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7),  $\beta$ -Naphthylaminsulfonsäure F,  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -monosulfonsäure  $C_{10}H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 1-stdg. Erhitzen von schwefelsauerm  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) mit 3 Tln. gewöhnlicher Schwefelsäure auf  $160$ – $170^\circ$ , neben etwa der gleichen Menge Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) (GREEN, *Soc.* 55, 34; *B.* 22, 721; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 39925, 41505; *Frdl.* 1, 427, 428; BAYER, DUISBERG, *B.* 20, 1428; WEINBERG, *B.* 20, 2909, 3353; SCHULTZ, *B.* 20, 3158; ERDMANN, *B.* 21, 639; ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 59, 188). In sehr geringer Menge beim Schmelzen von  $\beta$ -Naphthylamin mit Kaliumdisulfat bei  $230^\circ$ , neben viel Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (BISCHOFF, *B.* 23, 1914). Entsteht neben bedeutend mehr Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6), wenn man Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748) oder Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) in 3 Tle. auf  $160^\circ$  erwärmte Schwefelsäure einträgt und sodann  $1\frac{1}{2}$  Stunden diese Temperatur beibehält (WEI., *B.* 20, 3354; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 42272, 42273; *Frdl.* 1, 429, 430; BAYER, DUL., *B.* 20, 1431). Bei der Reduktion von 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 765) mit Natriumamalgam (ARM., WY., *Chem. N.* 59, 141, 189). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285) mit konz. Ammoniak im Autoklaven auf über  $200^\circ$  (BAYER, DUL., *B.* 20, 1432; WEI., *B.* 20, 2908; CASSELLA & Co., D. R. P. 43740; *Frdl.* 2, 265). Entsteht ferner aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit Ammoniumsulfid und Ammoniak (BUCHERER, *J. pr.* [2] 70, 357). Läßt sich von der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) durch wiederholtes Umkrystallisieren aus lauwarmem (nicht kochendem) Wasser



trennen, in welchem Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) viel leichter als die isomere Säure löslich ist (SCHULTZ, B. 20, 3159). Eine weitere Trennung von der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) beruht auf der Überführung des Gemisches in die Kupfer- bzw. Bleisalze; die Salze der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) sind leicht löslich in Wasser, während die Salze der isomeren Säure sofort ausfallen (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 44248, 44249; *Frdl.* 2, 263, 264). — Wird aus einer heißen verdünnten Lösung des Natriumsalzes durch Salzsäure in Nadeln, welche 1 H<sub>2</sub>O enthalten, gefällt (BAYER, DUL., B. 20, 1429); diese wandeln sich bei längerem Kochen mit Wasser unter Verlust des Krystallwassers in ein sandiges Pulver um (BAYER, DUL.). 1 Tl. der wasserhaltigen Säure löst sich in 5040 Tln. Wasser von 20° (WATERMAN, GROOT, *Chem. Weekblad* 25 [1928], 41; C. 1928 I, 1288). 1 Tl. Säure löst sich in 350 Tln. Wasser von 100° (WEI., B. 20, 2909). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $1,02 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 630). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 170. — Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) liefert mit Natriumnitrit und Salzsäure eine schwerlösliche Diazoverbindung (BAYER, DUL.; vgl. WEI., B. 20, 2910; ERDMANN, B. 21, 638). Gibt beim Erwärmen des Natriumsalzes mit Natriumdisulfatlösung [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7.7') (BAYER & Co., D. R. P. 114974; C. 1900 II, 1093). Beim allmählichen Eintragen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) in 4 Tle. eiskalte rauchende Schwefelsäure (25% SO<sub>3</sub>) entstehen gleichzeitig Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7), -(4.7) und -(5.7) (S. 790, 788, 783) (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* 4, 541; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 1194; vgl. auch ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 62, 164). Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 366, 367; BAYER & Co., D. R. P. 42021, 46623; *Frdl.* 1, 479; 2, 382; Akt.-Ges. f. Anilinf. und BAYER & Co., D. R. P. 48074; *Frdl.* 2, 381; CASSELLA & Co., D. R. P. 46134; *Frdl.* 2, 420. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit KBr + KBrO<sub>3</sub> in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. —  $NaC_{10}H_8O_3NS + 4H_2O$ . Nadeln (aus Wasser). Löst sich in 70 Tln. kalten Wassers, sehr leicht in heißem, leicht löslich in heißem 90%igem Alkohol (BAYER, DUL.). — Kaliumsalz. Nadeln. 1 Tl. löst sich in 40 Tln. kalten Wassers (BAYER, DUL.). —  $Mg(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 5H_2O$  (BAYER, DUL.) oder  $5\frac{1}{2}H_2O$  (WEI., B. 20, 2909). Blau fluoreszierende Nadeln. Verliert bis 150° 4H<sub>2</sub>O (BAYER, DUL.). —  $Ca(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 6H_2O$ . Blau fluoreszierende Blättchen. 1 l Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 3,8 g Salz (SCHULTZ, B. 20, 3159). —  $Ba(C_{10}H_8O_3NS)_2 + 4\frac{1}{2}H_2O$  (BAYER, DUL.) oder 5H<sub>2</sub>O (WEI., B. 20, 2909). Blättchen. Löslich in 400 Tln. kalten Wassers, leicht in heißem (BAYER, DUL.).

**7-Methylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Methyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) mit Methylhalogenid oder methylschwefelsaurem Natrium im Druckgefäß (BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* 1, 434). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 43169, 43196; *Frdl.* 1, 481; 2, 375.

**7-Äthylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Äthyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{12}H_{13}O_3NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) mit Äthylhalogenid oder äthylschwefelsaurem Natrium im Druckgefäß (BAYER & Co., D. R. P. 41506; *Frdl.* 1, 434). Bei mehrstündigem Erhitzen von salzsaurem Äthyl-β-naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 140° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; *Frdl.* 4, 1002). — Leicht löslich in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem (B. & Co., D. R. P. 41506). — Liefert bei der Sulfurierung mit rauchender Schwefelsäure (20% SO<sub>3</sub>) bei 100–120° N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) (L. & Co.). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl.: *Schultz, Tab.* No. 231, 371, 372; vgl. ferner B. & Co., D. R. P. 41510, 41761, 43169, 43204; *Frdl.* 1, 435, 480; 2, 375, 377.

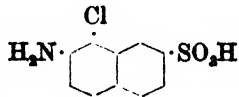
**7-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

**7-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{17}H_{15}O_3NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_8 \cdot SO_3H$ . B. Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160–170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). — Fast unlöslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

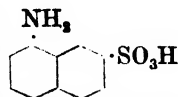
**Bis-[7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin**, [Di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7,7')  $C_{20}H_{12}O_6NS_2 = HN(C_{10}H_7SO_3H)_2$ . *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) durch Behandeln des Natriumsalzes mit Natriumdisulfidlösung bei 100° (BAYER & Co., D. R. P. 114974; C. 1900 II, 1093). — Wird aus alkal. Lösung durch Säuren nicht gefällt. Die saure Lösung gibt mit salpetriger Säure eine fast farblose Nitrosoverbindung. — Natriumsalz. Kryställchen. Die wäßr. Lösung fluoresciert schwach grün.

**8-Chlor-7-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, 1-Chlor-naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7)  $C_{10}H_7O_3NClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei 6-stdg. Erhitzen von salzsaurem 1-Chlor-naphthylamin-(2) (Bd. XII, S. 1308) mit 4 Tln. einer 2%  $SO_2$  enthaltenden Schwefelsäure auf 160° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 59, 141, 189). — Nadeln. — Die Salze sind sehr leicht löslich. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7).



#### 8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2) und ihre Derivate.

**8-Amino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7), Clevesche Naphthylaminmonosulfonsäure  $C_{10}H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 187) mit Schwefelammonium (CLEVE, *Öf. Sv.* 1878, No. 2, S. 34; 1888, 274; *Bl.* [2] 29, 415; *B.* 21, 3264) oder mit Eisenpulver und verd. Essigsäure (ERDMANN, A. 275, 272). — Nadeln oder Prismen mit 1  $H_2O$  (aus Wasser). 1000 Tle. Wasser lösen bei 25° 4,64 Tle. (ER.). Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck: 1259,5 Cal. (ER.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $2,27 \times 10^{-4}$  (EBERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 626). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 169. Eisenchlorid erzeugt eine blaue Färbung (ER.). — Beim Erhitzen mit Ätznatron und wenig Wasser auf 245—260° entsteht 8-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 685) (CASSELLA & Co., D. R. P. 69458; *Frdl.* 3, 476; FRIEDLÄNDER, ZINBERG, *B.* 29, 41). Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen brauntüchig schwarzen Baumwollfarbstoff (BAYER & Co., D. R. P. 97541; C. 1898 II, 688). Läßt sich durch Kochen mit Natriumdisulfidlösung und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Alkalilauge in Naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 274) überführen (BUCHERER, *J. pr.* [2] 70, 347). Liefert in absol.-alkoh. Suspension mit Stickstofftrioxyd eine Diazoverbindung (Syst. No. 2202) (CL.). Gibt in Schwefelsäuremonohydrat mit Salpeterschwefelsäure bei höchstens 10° 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (CASSELLA & Co., D. R. P. 73502; *Frdl.* 3, 511). Liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Findet Verwendung zur Darstellung des Azofarbstoffs Columbiaschwarz (SCHULTZ, *Tab.* No. 436); über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner: SCHULTZ, *Tab.* No. 278; KALLE & Co., D. R. P. 73901, 84460; *Frdl.* 3, 552; 4, 737; C. & Co., D. R. P. 87973; *Frdl.* 4, 863; BAYER & Co., D. R. P. 65262, 67261, 71015, 75411, 92799; *Frdl.* 3, 669, 769, 774, 782; 4, 755. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit  $KBr + KBrO_3$  in schwefelsaurer Lösung: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. —  $NaC_{10}H_7O_3NS + \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln (CL.). Sehr leicht löslich in Wasser und Methylalkohol (ER.). —  $Ca(C_{10}H_7O_3NS)_2 + 2 H_2O$ . Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (CL.). 1 l absol. Alkohol löst 0,5 g; 1 l Methylalkohol löst 13 g (ER.). —  $Ba(C_{10}H_7O_3NS)_2$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich (CL.). —  $Zn(C_{10}H_7O_3NS)_2 + 4 H_2O$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich (CL.).



**Amid  $C_{10}H_{10}O_2N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_2 \cdot NH_2$** . *B.* Beim Kochen einer Lösung von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 187) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure (CLEVE, *B.* 21, 3266). Entsteht ferner beim Kochen einer Lösung von 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid (Bd. XI, S. 189) in Eisessig mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor (CL., *B.* 25, 2486). — Nadeln mit  $\frac{1}{2} H_2O$ . F: 181° (CL., *B.* 21, 3266). —  $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HCl + H_2O$ . Nadeln (CL., *B.* 21, 3266). —  $C_{10}H_{10}O_2N_2S + HI + H_2O$ . Gelbliche Krystalle (CL., *B.* 21, 3266).

**8-Dimethylamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)  $C_{12}H_{13}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) mit Methyljodid und Natronlauge in Alkohol (FUSCHÄNGER, *B.* 35, 983). — Fluoresciert in Lösung blau. —  $NaC_{12}H_{13}O_3NS + H_2O$ . Blättchen. Wird bei 130° wasserfrei.

**8-Anilino-naphthalin-sulfonsäure-(2)**, N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)  $C_{16}H_{13}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)

durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 513). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 787) durch Erhitzen mit Anilin evtl. unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* 1905 I, 975). — Schwer löslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* 1908 II, 1224. — Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

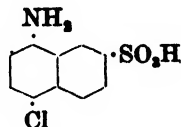
**8-p-Toluidino-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-p-Tolyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{17}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 160—170° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 787) durch Erhitzen mit p-Toluidin, evtl. unter Zusatz von Benzoesäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; *C.* 1905 I, 975). — Schwer löslich in Wasser (B. & Co.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 202018; *C.* 1908 II, 1224). — Natriumsalz. Blättchen. Ziemlich löslich in Wasser (B. & Co.).

**8-Acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(2)-amid, [N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)]-amid**  $C_{12}H_{11}O_2N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der Einw. von Acetanhydrid auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)-amid (CLEVE, *B.* 21, 3266). — Nadeln (aus Wasser). *F.* 213°.

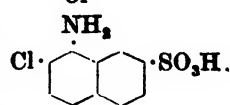
**8-Ureido-naphthalin-sulfonsäure-(2)-ureid**  $C_{12}H_{11}O_4N_4S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus schwefelsaurem Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)-amid und Kaliumcyanat (CLEVE, *B.* 21, 3266). — Amorph. *F.* 225°. Sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig; leicht löslich in Natronlauge.

**8-[2-Carboxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N-[2-Carboxy-phenyl]-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{17}H_{13}O_5NS = HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 2-Chlor-benzoesäure (Bd. IX, S. 334) und Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) durch Erhitzen der Alkalisalze in wäbr. Lösung bei Gegenwart von Kupfer oder Kupfersalzen auf 120° (Höchstes Farbw., D. R. P. 146102; *C.* 1903 II, 1152). — Saures Natriumsalz. Zersetzt sich bei 271—272°. Schwer löslich.

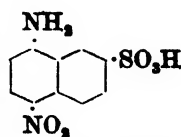
**5-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_6O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit Ferrosulfat und Natronlauge (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 94). — Schwer lösliches Krystallpulver.



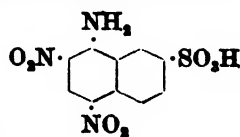
**7-Chlor-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 2-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_6O_2NClS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der 7-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 189) mit Ferrosulfat und Kalilauge (CLEVE, *B.* 25, 2487). — Mikroskopische Nadeln.



**5-Nitro-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_6O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Eintragen einer Lösung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) in Schwefelsäuremonohydrat in Salpeterschwefelsäure (43%  $HNO_3$ ) bei höchstens 10° (CASSELLA, D. R. P. 73502; *Frdl.* 3, 511). — Rotbraunes amorphes Pulver (aus heißem Wasser). Ziemlich löslich in heißem Wasser (C.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 118124, 119662; *C.* 1901 I, 602, 979.

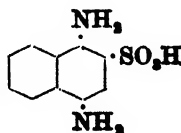


**5.7-Dinitro-8-amino-naphthalin-sulfonsäure-(2), 2.4-Dinitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_6O_7N_4S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) in konz. Schwefelsäure mit 2 Mol.-Gew. Salpetersäure bei 0—5°; man entfernt die Acetylgruppe durch Kochen mit verd. Schwefelsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 87619; *Frdl.* 4, 722). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F. — Natriumsalz. Braune Nadeln.



#### Diaminoderivate der Naphthalin-sulfonsäure-(2).

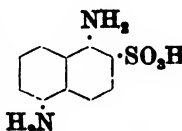
**1.4-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendi-amin-(1.4)-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt eine neutrale, mit Natriumacetat versetzte Lösung des Ammoniumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) mit der berechneten Menge Diazobenzol und spaltet den entstehenden Farb-



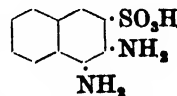
Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

stoff durch Zinnchlorür (FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, *Mitt. Technol. Gewerbe-Mus.* Wien [2] 8, 312; *C.* 1899 I, 287). Aus Naphthochinon-(1.4)-bis-chlorimid (Bd. VII, S. 727) durch Erwärmen mit Natriumsulfidlösung (F., BÖCKMANN, *B.* 22, 591; F., O.). — Farblose Krystalle, die sich an der Luft schnell blaviolett färben. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser (F., O.). Die Lösung des Ammoniumsalzes nimmt beim Stehen intensiv grüne Fluorescenz an (F., O.). Die wäbr. Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte dunkelgrün gefärbt, nach kurzem Stehen fällt ein blauer Niederschlag aus, beim Erwärmen tritt kirschrote Färbung ein (F., O.). — Verhalten zu salpetriger Säure und Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: LEVINSTEIN, D. R. P. 102160, 115990; *C.* 1899 I, 1231; 1900 II, 1143; vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 433, 434, 461.

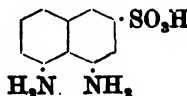
**1.5 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendi-amin-(1.5)-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 70890; *Frdl.* 3, 482; FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* 29, 1983). Aus dem Sulfat des Naphthylendiamins-(1.5) (Bd. XIII, S. 203) durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure von 5%, dann mit solcher von 25%  $SO_3$ -Gehalt auf 100–110° (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 213). — Krystalle mit 3  $H_2O$ ; wird bei 108° wasserfrei (B., U.). Schwer löslich in Wasser (C. & Co.; F., K.). — Beim Erhitzen mit verd. Säuren auf höhere Temperatur entsteht Naphthylendiamin-(1.5) (Bd. XIII, S. 203) (F., K.). Gibt mit siedender Natriumdisulfidlösung 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 837) (B., U.). Liefert eine Tetrazoverbindung (C. & Co.). —  $Ba(C_{10}H_8O_2N_2S)_2$ . Nadelchen. Schwer löslich (F., K.). — Hydrochlorid. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (F., K.). — Sulfat. Fast unlöslich (F., K.).



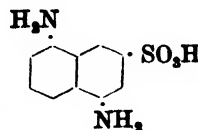
**3.4 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendi-amin - (1.2) - sulfonsäure - (3)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt diazotiertes 4-Nitro-anilin mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 757) und spaltet die entstandene Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, H. SCHULZE, *B.* 30, 55). — Nadeln. Wird durch Eisenchlorid intensiv smaragdgrün gefärbt. — Gibt bei der Reduktion mit Natriumamalgam in Gegenwart von schwefliger Säure Naphthylendiamin-(1.2) (Bd. XIII, S. 196).



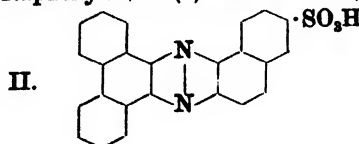
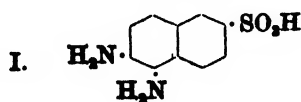
**4.5 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendi-amin - (1.8) - sulfonsäure - (3)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 4.5-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 189) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 67017; *Frdl.* 3, 456). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die Alkalisalze sind sehr leicht löslich. — Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 120° entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) (C. & Co., D. R. P. 70780; *Frdl.* 3, 457; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). Liefert beim Diazotieren eine Azimino-Verbindung (C. & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* 4, 581). — Hydrochlorid. Nadeln (C. & Co., D. R. P. 67017).



**4.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendi-amin - (1.5) - sulfonsäure - (3)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4.8-Dinitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 189) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* 4, 580). — Schwer löslich. — Salpetrige Säure erzeugt eine kuppelungsfähige Tetrazoverbindung. — Durch Erhitzen mit Wasser unter Druck auf 150–160° entsteht 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823). — Hydrochlorid. Prismatische Krystalle.



**5.6-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2), Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_{10}O_2N_2S$ , Formel I. *B.* Man stellt aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760)

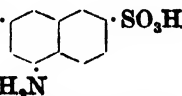


Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

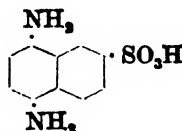


und diazotiertem Anilin die Azoverbindung her und reduziert diese mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, B. 21, 3484). — Nadeln. Sehr schwer löslich in reinem Wasser. Eisenchlorid erzeugt in der wäßr. Lösung einen schmutzgrünen Niederschlag. — Verbindet sich mit Phenanthrenchinon zu dem Azin der Formel II auf S. 767 (Syst. No. 3707).

**5.7 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendi-**  
**diamin-(1.3)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_8O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel.  
B. Durch Erhitzen von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) oder Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 792) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 89061, 94075; *Frdl.* 4, 598, 600; FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, B. 30, 1462). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (K. & Co., D. R. P. 89061). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co., D. R. P. 92654, 93595, 96669, 109063, 117299, 117300, 117801, 122149, 123584, 130720; *Frdl.* 4, 955, 956; C. 1898 II, 317; 1900 I, 1215; 1901 I, 430, 549, 922; II, 250, 751; 1902 I, 1184.



**5.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylendi-**  
**amin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_8O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel.  
B. Durch Kochen von N<sup>4</sup>-Acetyl-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (DAHL & Co., D. R. P. 66354; *Frdl.* 3, 499). — Krystallpulver. Sehr wenig löslich in Wasser.



**8-Anilino-5-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N<sup>4</sup>-Phenyl-N<sup>1</sup>-[4-oxy-**  
**phenyl]-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{22}H_{18}O_4N_2S$  =  $(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH)(C_6H_4 \cdot NH)C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. Man unterwirft N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 765) und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) einer gemeinsamen Oxydation mit alkal. Natriumhypochloritlösung bei höchstens 5° und reduziert den entstandenen Indophenolfarbstoff in alkal. Lösung mit Natriumsulfid in der Kälte (Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 162156; C. 1905 II, 866). — Grauer Niederschlag. Sehr schwer löslich in Wasser, leichter in Alkohol. Unverändert mit gelblicher Farbe löslich in Alkalisulfiden sowie neutralen Alkalisulfiten. Die Lösung in Alkalicarbonaten und Alkaliläugen oxydiert sich bei Luftzutritt unter Violettfärbung. Gibt beim Erhitzen mit Natriumpolysulfid und Kupferpulver einen Schwefelfarbstoff, der ungebeizte Baumwolle gelbgrün färbt.

**5-Anilino-8-[4-oxy-anilino]-naphthalin-sulfonsäure-(2), N<sup>1</sup>-Phenyl-N<sup>4</sup>-[4-oxy-**  
**phenyl]-naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{22}H_{18}O_4N_2S$  =  $(HO \cdot C_6H_4 \cdot NH)(C_6H_4 \cdot NH)C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. Aus N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 760) und 4-Amino-phenol analog der vorangehenden Verbindung (Ch. F. S., D. R. P. 162156; C. 1905 II, 866). — Eigenschaften wie bei der vorangehenden Verbindung.

**5(P) - Amino - 8(P) - formamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), N<sup>4</sup>(<sup>P</sup>)-Formyl-naph-**  
**thylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{11}H_{10}O_3N_2S$  =  $(OHC \cdot NH)(H_2N)C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. Man erwärmt Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) (s. o.) mit 2 1/2 Tln. 50%iger Ameisensäure auf 90—95° (GAESS, D. R. P. 138030; C. 1903 I, 109; vgl. auch G., D. R. P. 138031; C. 1903 I, 109). — Nadeln. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in heißem Wasser; die Lösungen der Salze fluorescieren grün (G., D. R. P. 138030). — Bariumsalz. Schwer löslich in kaltem, reichlich in heißem Wasser (G., D. R. P. 138030).

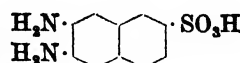
**8 - Amino - 5 - acetamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), N<sup>1</sup>-Acetyl-naphthylendi-**  
**diamin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{13}H_{11}O_4N_2S$  =  $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. s. im folgenden Artikel. — Nadeln. In heißem Wasser sehr wenig löslich; gibt eine sehr wenig lösliche Diazoverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 74177; *Frdl.* 3, 499). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 78831, 79910; *Frdl.* 4, 732, 733.

**5 - Amino - 8 - acetamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), N<sup>4</sup>-Acetyl-naphthylendi-**  
**diamin-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{13}H_{11}O_4N_2S$  =  $(CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_{10}H_6 \cdot SO_3H$ . B. Man trägt das Sulfat des N-Acetyl-naphthylendiamins-(1.4) (Bd. XIII, S. 202) in die 3—4-fache Menge rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ -Gehalt) bei höchstens 25—30° ein und erwärmt nach eingetretener Lösung auf 40—50° (DAHL & Co., D. R. P. 66354; *Frdl.* 3, 498; AMERLBERG, J. pr. [2] 48, 286). Man behandelt das Gemisch der trocknen Natriumsalze der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) und -(7) (S. 758, 765) längere Zeit mit überschüssigem Eisessig, destilliert den Eisessig ab, löst das Gemisch der beiden N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäuren in konz. Schwefelsäure und nitriert unter Kühlung mit Salpeterschwefelsäure; man salzt mit Kochsalz die Natriumsalze der N-Acetyl-4-nitro-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) und -(7) aus, trennt sie — das Natriumsalz der Sulfonsäure-(6) krystallisiert in Tafeln, das der Sulfonsäure-(7) in Nadeln — und reduziert die Säuren mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co.,

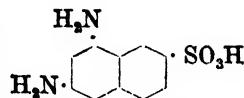
Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

D. R. P. 74177; *Frödl.* 3, 499). Man schüttelt das Natriumsalz der Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) in wäßr. Lösung mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 109609; C. 1900 II, 458) oder man kocht Naphthylendiamin-(1.4)-sulfonsäure-(6) mit 65–70%iger Essigsäure unter Zusatz von krystallisiertem Natriumacetat (CASSELLA & Co., D. R. P. 116922; C. 1901 I, 148). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser; die Lösung wird durch Eisenchlorid oder durch Chromsäure blau gefärbt (D. & Co., D. R. P. 66354; A.). — Läßt sich durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung und Erhitzen des Produktes mit Ätzkali auf 200–220° in 4-Oxy-phthalsäure (Bd. X, S. 499) überführen (A.). Die Diazoverbindung ist sehr wenig löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 74177). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 65273; *Frödl.* 3, 563; CASSELLA & Co., D. R. P. 78831, 79910, 87134, 127362; *Frödl.* 4, 732, 733, 735; 6, 997. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ . Nadelchen. Sehr leicht löslich in Wasser (A.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S})_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Sehr leicht löslich in kaltem Wasser (A.). —  $\text{Zn}(\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_2\text{S})_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser (A.).

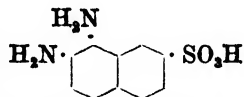
**6.7 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylen - diamin - (2.3) - sulfonsäure - (6)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt 2.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 308) mit 2–3 Tln. konz. Ammoniak auf 200–220° (FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, *Mitt. Technol. Gewerbe-Mus. Wien* [2] 8, 313; C. 1899 I, 288). — Nadelchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung wird durch Eisenchlorid in der Kälte schwach braun gefärbt, in der Wärme entsteht ein brauner Niederschlag (F., OE.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 84461; *Frödl.* 4, 1014. — Kalium- und Natriumsalz bilden in Wasser schwer lösliche Blättchen (F., OE.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S})_2$  (bei 151°). Nadeln (F., OE.).



**6.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylen - diamin - (1.3) - sulfonsäure - (7)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278) oder Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit Natronlauge, Ammoniak und Salmiak auf 160–180° unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 89061; *Frödl.* 4, 598). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Eisenchlorid erzeugt eine rotbraune Färbung.



**7.8 - Diamino - naphthalin - sulfonsäure - (2), Naphthylen - diamin - (1.2) - sulfonsäure - (7)**  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_3\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man stellt aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) und diazotiertem Anilin die Azoverbindung her und reduziert diese mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, B. 21, 3485). — Gelatinöse Flocken (Hydrat?) oder graues Pulver. Ähnelt der Naphthylendiamin-(1.2)-sulfonsäure-(6) (S. 767), ist aber in Wasser leichter löslich.



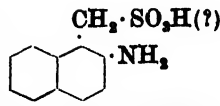
### 3. Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Naphthalin-sulfonsäure sie abzuleiten sind.

**1 - Diäthylamino - naphthalin - sulfonsäure - (x), N.N-Diäthyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(x)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS} = (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Neben  $\alpha,\alpha'$ -Bis-diäthylaminodinaaphthyl-(x.x') (Bd. XIII, S. 290) beim Erhitzen von Diäthyl- $\alpha$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1223) mit dem gleichen Gewicht konz. Schwefelsäure auf 190–210° (SMITH, *Soc.* 41, 182). — Nadeln (aus Wasser). —  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{NS})_2$ . Krystalle.

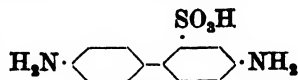
**2.4-Dichlor-1-amino-naphthalin-sulfonsäure-(x), 2.4-Dichlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(x)**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_2\text{NCl}_2\text{S} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Einw. von rauchender Schwefelsäure (23% Anhydridgehalt) auf N-Acetyl-2.4-dichlor-naphthylamin-(1) (Bd. XII, S. 1256) bei höchstens 45° und Abspaltung der Acetylgruppe durch 2–3-stdg. Kochen des mit Wasser verdünnten Sulfurierungsgemisches (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 153298; C. 1904 II, 750). — Farbloses Pulver. Schwer löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 153298). — Liefert beim Diazotieren mit Natriumnitrit und Salzsäure die entsprechende Diazoverbindung, die beim Stehen mit Soda-lösung das in der Orthostellung zur Diazogruppe stehende Chloratom gegen die Hydroxylgruppe austauscht (B. A. S. F., D. R. P. 153298). Verwendung der so entstandenen Chlordiazonaphtholsulfonsäure zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 153298, 163053; C. 1904 II, 750; 1905 II, 1143. — Salze: B. A. S. F., D. R. P. 153298. — Natriumsalz. Blättchen. — Magnesiumsalz. Nadeln. — Zinksalz. Nadeln.

**2. Aminoderivat der 1-Methyl-naphthalin-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>)**  $C_{11}H_{10}O_3S = C_{10}H_7 \cdot CH_3 \cdot SO_3H$ .

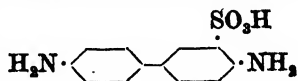
**2-Amino-1-methyl-naphthalin-sulfonsäure (P)-(1<sup>1</sup>), [2-Amino-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure (P)**  $C_{11}H_{11}O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Aus [2-Oxy-naphthyl-(1)]-methan-sulfonsäure (?) (dem Einwirkungsprodukt von Natriumsulfit und Formaldehyd auf  $\beta$ -Naphthol) mit Ammoniumsulfid und Ammoniak bei 150—160° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132431; *C.* 1902 II, 81). — Schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver. Schwer löslich in Wasser und Alkohol; die Alkalisalze sind in heißem Wasser leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich (B. A. S. F., D. R. P. 132431). Liefert eine bräunlichgelbe, in Wasser ziemlich leicht lösliche Diazoverbindung; Verwendung dieser Diazoverbindung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 134345, 135843; *Frdl.* 8, 1037; *C.* 1902 II, 919; Höchster Farbw., D. R. P. 163644; *Frdl.* 8, 730; *C.* 1905 II, 1564).

**d) Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_3S$ .****1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_{12}H_{10}O_3S$ .****1. Aminoderivat der Diphenyl-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

**4,4'-Diamino-diphenyl-sulfonsäure-(2), Benzidin-sulfonsäure-(2)**  $C_{12}H_{11}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. G. SCHULTZ, *A.* 207, 314; LIMPRICHT, *B.* 23, 1053; *A.* 261, 310. — Beim Erhitzen von Benzidin-disulfonsäure-(2,2') (S. 794) mit Wasser im geschlossenen Rohr auf 200—210° (LIMPRICHT, *B.* 11, 1048). — Krystalle mit 2 $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Wasser (L., *B.* 11, 1048). —  $KC_{12}H_{11}O_3N_2S + 4 H_2O$ . Gelbe Blätter. Leicht löslich (L., *B.* 11, 1048). —  $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 4 H_2O$ . Gelbe Blätter. Leicht löslich (L., *B.* 11, 1048). —  $Pb(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 3 H_2O$ . Rötliche Nadeln. Leicht löslich (L., *B.* 11, 1048).

**2. Aminoderivate der Diphenyl-sulfonsäure-(3)**  $C_{12}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

**4,4'-Diamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), Benzidin-sulfonsäure-(3)**  $C_{12}H_{11}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ZEHRA, *B.* 23, 3459. — **B.** Durch Erhitzen von neutralem Benzidinsulfat (Bd. XIII, S. 219) mit Schwefelsäuremonohydrat auf 170° (BAYER & Co., D. R. P. 38664; *Frdl.* 1, 500). — **Darst.** Man rührt 1 Mol.-Gew. neutrales Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei zusammen, fügt verd. Schwefelsäure (1 $\frac{1}{2}$ , Mol.-Gew. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) hinzu und verdampft zur Trockne; den gepulverten Rückstand (saures Benzidinsulfat) erhitzt man 24 Stdn. lang in dünner Schicht auf ca. 170°; die feingemahlene Masse extrahiert man mit Alkali, filtriert und fällt das Filtrat mit Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* 2, 405; GRIESS, DUISBERG, *B.* 22, 2462). — Blättchen. Äußerst schwer löslich in siedendem Wasser, kaum löslich in Alkohol und Äther (G., D.). Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* 4, 1018. Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 359, 491. —  $Ba(C_{12}H_{11}O_3N_2S)_2 + 5 H_2O$ . Nadeln oder Blättchen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (G., D.). —  $C_{12}H_{11}O_3N_2S + HCl$ . Warzen. Verliert beim Kochen mit Wasser die Salzsäure (G., D.).

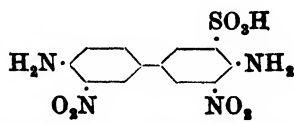


**4,4'-Bis-dimethylamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), N.N.N'.N'-Tetramethylbenzidin-sulfonsäure-(3)**  $C_{16}H_{20}O_3N_4S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \cdot SO_3H$ . **B.** Beim Leiten von Schwefeldioxyd über noch etwas feuchtes meri-Diphenochinon-(4,4')-bis-dimethylimoniumchlorid (Bd. XIII, S. 222) (WILLSTÄTTER, KALB, *B.* 37, 3770). Aus N.N.N'.N'-Tetramethylbenzidin (Bd. XIII, S. 221) und rauchender Schwefelsäure (ca. 12% SO<sub>3</sub>) bei 160° bis 170° (W., K.). — Sechsseitige Blättchen (aus heißer verdünnter Essigsäure), Rhomboeder oder Nadelbüschel (aus Alkohol). F: 261,5° (Zers.). Sehr wenig löslich in heißem Wasser, unlöslich in Benzol, Chloroform und Äther. — Ammoniumsalz. Blättchen. — Natriumsalz. Blättchen oder biegsame Haare, die sich nach einiger Zeit in Blättchen umwandeln. — Kaliumsalz. Blättchen.

**Verbindung**  $C_{29}H_{29}O_6N_4S_2 = (HO_2S)(H_2N)C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot N:CH:CH:CH:CH \cdot N:CH:CH:CH:CH \cdot N:CH:CH:CH:CH \cdot N:CH:CH:CH:CH \cdot (SO_3H)$  bzw. desmotrope Form (vgl. die analoge Anilinverbindung, Bd. XII, S. 204). **B.** Das Hydrochlorid entsteht aus Benzidin-sulfonsäure-(3) (REITZENSTEIN, Privatmitteilung) und N-[2,4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in Pyridin + Wasser (REITZENSTEIN, ROTHSCHILD, *J. pr.* [2] 73, 269). —  $C_{29}H_{29}O_6N_4S_2 + HCl$ . Grün. F: 245—255°. Unlöslich oder sehr wenig löslich in den meisten Lösungsmitteln; leicht löslich in Natronlauge.

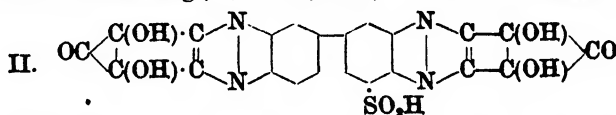
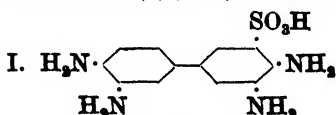
**4.4'-Bis-acetamino-diphenyl-sulfonsäure-(3), N.N'-Diacetyl-benzidin-sulfonsäure-(3)**  $C_{16}H_{16}O_5N_2S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Man stellt aus Benzidin-sulfonsäure-(3) das Natriumsalz dar und erhitzt es mit Essigsäureanhydrid (ZEHR, B. 23, 3460). —  $NaC_{16}H_{15}O_5N_2S$ . Nadeln (aus heißem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser.

**5.3' (= 5.5') - Dinitro - 4.4' - diamino - diphenyl - sulfonsäure-(3), 5.3' (= 5.5') - Dinitro - benzidin - sulfonsäure-(3)**  $C_{13}H_{10}O_5N_4S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des Diacetylderivats (s. u.) mit verd. Schwefelsäure (1:2) auf siedendem Wasserbade (Z., B. 23, 3461). — Dunkelrote Masse. Sehr schwer löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in verd. Mineralsäuren. —  $KC_{13}H_9O_5N_4S + H_2O$ . Hellrote Nadelchen. Schwer löslich in heißem Wasser.



**N.N'-Diacetylderivat**  $C_{16}H_{16}O_5N_4S = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot C_6H_3(NO_2)(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus 1 Tl. Natriumsalz der N.N'-Diacetyl-benzidin-sulfonsäure-(3), gelöst in 5 Tln. konz. Schwefelsäure, mit der berechneten Menge Salpetersäure, gelöst in konz. Schwefelsäure, bei  $+5^\circ$  (Z., B. 23, 3460). — Orangegelbe Masse. Sehr leicht löslich in Wasser, leicht in Alkohol. —  $KC_{16}H_{13}O_5N_4S$ . Gelbe Nadelchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

**4.5.3'.4' (= 4.5.4'.5') - Tetraamino - diphenyl - sulfonsäure - (3)**  $C_{12}H_{14}O_3N_4S$ , Formel I. B. Das Hydrochlorid entsteht bei der Reduktion von 5.3'-Dinitro-benzidin-sulfonsäure-(3) (s. o.) mit salzsaurer Zinnchlorürlösung (Z., B. 23, 3462). — Gibt mit Krokon-



säure (Bd. VIII, S. 488) das Azin der Formel II (Syst. No. 4174). — Kaliumsalz. Krystalle. —  $C_{12}H_{14}O_3N_4S + 2HCl$ . Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser. Sowohl trocken als auch in Lösung sehr beständig.

**3. Aminoderivat der Diphenyl-sulfonsäure-(4?)**  $C_{13}H_{10}O_3S = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

**4'-Amino-diphenyl-sulfonsäure-(4?)**  $C_{13}H_{11}O_3NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H(?)$ . B. Bei  $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen von 1 Tl. 4-Amino-diphenyl (Bd. XII, S. 1318) mit 4 Tln. konz. Schwefelsäure auf  $130^\circ$  (CARNELLEY, SCHLESSELMAN, Soc. 49, 380). — Schmilzt oberhalb  $300^\circ$  unter Zersetzung. Kaum löslich in siedendem Wasser. —  $NaC_{13}H_{10}O_3NS + 2H_2O$ . Nadeln. Wenig löslich in Wasser. —  $Ba(C_{13}H_{10}O_3NS)_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser.

## 2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{13}H_{13}O_3S$ .

**1. Aminoderivate der Diphenylmethan-sulfonsäure-(2?)**  $C_{13}H_{13}O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . Vgl. auch unten No. 2.

**4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-sulfonsäure-(2)(?)**  $C_{17}H_{23}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Formaldehyd  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2(?)$  auf ein äquimolekulares Gemenge von Dimethylanilin und N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 183793; C. 1907 II, 276). — Krystallinisch. Leicht löslich in Mineralsäuren. — Natriumsalz. Nadeln.

**4 - Dimethylamino - 4' - diäthylamino - diphenylmethan - sulfonsäure - (3) (?)**  $C_{19}H_{29}O_3N_2S = (C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von Formaldehyd auf das äquimolekulare Gemenge von Diäthylanilin und N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) in Gegenwart von verd. Schwefelsäure (A.-G. f. A., D. R. P. 183793; C. 1907 II, 276). — Krystallinisch. Der vorangehenden Verbindung sehr ähnlich.

**2. Aminoderivat der Diphenylmethan-sulfonsäure-(2) oder der Diphenylmethan-sulfonsäure-(3)**  $C_{13}H_{13}O_3S = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . Vgl. auch oben No. 1.

**4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-sulfonsäure-(2 oder 3)**  $C_{17}H_{23}O_3N_2S = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethyl-

amino-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 239) mit Schwefelsäuremonohydrat (unter allmählichem Zusatz von rauchender, 25%  $SO_3$  enthaltender Säure) auf  $110^\circ$  (GEIGY & Co., D. R. P. 65017, 88085; *Frdl.* 3, 116; 4, 219). — Verwendung zur Darstellung von Triphenylmethanfarbstoffen: *Schultz Tab.* No. 531; G. & Co., D. R. P. 65017, 88085; D. R. P. 121836; C. 1901 II, 78. — Natriumsalz. Nadeln (G. & Co., D. R. P. 65017, 88085).

3. *Aminoderivat der Diphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure*  $C_{15}H_{13}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot SO_3H$ .

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure  $C_{17}H_{23}O_3N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot SO_3H$ . B. Das Natriumsalz entsteht bei kurzem Kochen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Natriumdisulfidlösung; man fällt mit Kochsalz oder konz. Natronlauge und zerlegt das gefällte Salz mit nicht überschüssiger Mineralsäure (BAYER & Co., D. R. P. 67434; *Frdl.* 3, 80; WEN, B. 27, 1405). Die freie Säure entsteht beim Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit einer wäßr. Lösung von Schwefeldioxyd (B. & Co., D. R. P. 69948; *Frdl.* 3, 81). — Krystallpulver. Zersetzt sich oberhalb  $120^\circ$ ; sehr schwer löslich in kaltem Wasser und Alkohol (W.). — Wird durch Kochen mit verdünnten Mineralsäuren nicht verändert; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure oder mit Eisessig erfolgt Spaltung in 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und Schwefeldioxyd (B. & Co., D. R. P. 67434; W.). — Natriumsalz. Blättchen (B. & Co., D. R. P. 67434; W.).

3. *Aminoderivat einer 3.3'-Dimethyl-diphenyl-sulfonsäure-(x)*  $C_{14}H_{14}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-sulfonsäure-(x), 3.3'-Dimethyl-benzidin-sulfonsäure-(x), o-Tolidin-sulfonsäure-(x)  $C_{14}H_{16}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_3(CH_3)_2 \cdot C_6H_4(CH_3)(NH_2) \cdot SO_3H$ . B. Entsteht neben einer o-Tolidin-disulfonsäure-(x,x') (S. 797) beim Erhitzen von saurem o-Tolidinsulfat auf  $220^\circ$ ; man trennt die beiden Produkte, indem man ihre Lösung schwach essigsauer macht, wobei nur die Monosulfonsäure ausfällt (BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* 2, 406; GRESS, DUISBERG, B. 22, 2473). Beim Erhitzen von o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) mit konz. Schwefelsäure oder Schwefelsäuremonohydrat, neben o-Tolidin-disulfonsäure-(x,x') (G., D.). — Körniger Niederschlag. Schwer löslich in kaltem und in heißem Wasser (B. & Co.; G., D.). —  $Ba(C_{14}H_{16}O_3N_2S)_2 + 4H_2O$ . Krusten (G., D.).

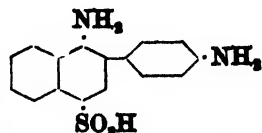
### e) Aminoderivate einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-16}O_3S$ .

2-Amino-stilben-sulfonsäure-(4)-amid  $C_{14}H_{14}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NH_2) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Aus 2-Nitro-stilben-sulfonsäure-(4)-amid (Bd. XI, S. 194) durch Zinnchlorür in warmem Alkohol und rauchender Salzsäure (ULLMANN, GSCHWIND, B. 41, 2293). — Blättchen (aus Alkohol). F:  $206-207^\circ$ . Schwer löslich in Äther, löslich in Eisessig und siedendem Alkohol mit blauer Fluoreszenz.

2-Acetamino-stilben-sulfonsäure-(4)-amid  $C_{16}H_{16}O_3N_2S = C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4(NH \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_2 \cdot NH_2$ . B. Aus 2-Amino-stilben-sulfonsäure-(4)-amid und siedendem Acetanhydrid (U., G., B. 41, 2293). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F:  $206^\circ$ . Leicht löslich in Alkohol und Essigsäure, schwer in Äther und Benzol.

### f) Aminoderivat einer Monosulfonsäure $C_nH_{2n-20}O_3S$ .

1-Amino-2-[4-amino-phenyl]-naphthalin-sulfonsäure-(4)  $C_{19}H_{14}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Benzolazo-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2154) mit Zinn und heißer Salzsäure (BUCHERER, SONNENBURG, J. pr. [2] 61, 21). Durch Kochen von Naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Phenylhydrazin und Natriumdisulfidlösung und Erwärmen des Produktes (vgl. FRIEDLÄNDER, B. 54 [1921], 621; FUCHS, NISSEL, B. 60 [1927], 209) mit starker Salzsäure im Wasserbade (B., S., J. pr. [2] 61, 5, 23). — Nadeln. Unlöslich in Äther und Benzol, schwer löslich in Wasser, leicht in Natronlauge (B., S.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf  $150^\circ$  wird die Sulfogruppe abgespalten (B., S.).



g) Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n-22}O_3S$ .1. Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_{15}H_{16}O_3S$ .

1. *Aminoderivate der Triphenylmethan-sulfonsäure* - (2)  $C_{15}H_{16}O_3S = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

4-Nitro-4'.4''-bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{27}H_{37}O_{11}N_2S_2 = [HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NO_2$ . B. Man

kondensiert Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin (S. 731) und nitriert die (nicht näher beschriebene) 4'.4''-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) mit Salpeterschwefelsäure unter Eiskühlung (GREGY & Co., D. R. P. 93701; *Frdl.* 4, 188). — Liefert bei der Oxydation einen rein grünen, alkaliechten Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbe Krystalle.

5-Nitro-4'.4''-bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{27}H_{37}O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation  $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$  von 1 Mol.-Gew. 5-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 324) mit 2 Mol.-Gew. Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) (Höchstler Farb- u. D. R. P. 175825, 175826; C. 1906 II, 1749). — Einw. von konz. Schwefelsäure: H. F., D. R. P. 175826.

4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{23}H_{27}O_3N_2S$   
 $= [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH_2$ . B. Beim Kochen von 6 g 4.4'-Bis-dimethylamino-

benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit 4 g Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688), 4 g konz. Schwefelsäure und 120 g Wasser am Rückflußkühler bis zum Aufhören der Blaufärbung mit Essigsäure; man neutralisiert die nach längerem Stehen abfiltrierte und mit wenig Zinkstaub geschüttelte Lösung nahezu mit Natronlauge und fällt die gekühlte Lösung durch konz. Natriumacetatlösung (FRITSCH, B. 29, 2300; vgl. GREGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* 4, 212). — Farblose Nadelchen, die sich an der Luft rasch blau färben (F.).

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2), N.N.N'.N'.N''.N''.Hexamethyl-paraleukanilin-sulfonsäure-(2)  $C_{25}H_{31}O_3N_3S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3CH \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit N.N-Dimethyl-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 690) in verd. Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 68291; *Frdl.* 3, 131). — Liefert bei der Oxydation mit Bleidioxid in Essigsäure einen blavioletten alkaliechten Säurefarbstoff. — Natriumsalz. Krystalle.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[2-nitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{28}H_{30}O_5N_4S_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot NH \cdot \text{C}_6\text{H}_3(NO_2)(SO_3H)$ . B. Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2'-Nitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3.4') (S. 709) in Schwefelsäuremonohydrat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 189939; C. 1907 II, 2010). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser; leicht löslich in verd. Natronlauge. — Liefert bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure einen grünen Säurefarbstoff.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[2.6-dinitro-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{28}H_{28}O_7N_6S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2'.6'-Dinitro-diphenylamin-disulfonsäure-(3.4') (S. 710) in Schwefelsäuremonohydrat (B. A. S. F., D. R. P. 186989; C. 1907 II, 1670). — Gelber krystallinischer Niederschlag. Unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in Natronlauge. — Bei der Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure entsteht ein intensiv grüner Säurefarbstoff (vgl. *Schultz, Tab. No. 542*).

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[2.6-diamino-4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)  $C_{28}H_{32}O_5N_6S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[2.6-dinitro-



4-sulfo-anilino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773) (B. A. S. F., D. R. P. 189936; C. 1907 II, 2008). — Gibt mit Diazoverbindungen nachchromierbare Monoazofarbstoffe.

5-Amino-4'-äthylbenzylamino-4''-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylmethan-sulfonsäure-(2)

$C_{27}H_{29}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B.

Man sulfuriert 5-Nitro-4',4''-bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773) und reduziert die entstandene Verbindung (Höchstler Farbw., D. R. P. 175825; C. 1906 II, 1749). — Liefert durch Diazotierung, Kuppelung mit Salicylsäure und Oxydation des erhaltenen Produktes einen grünen Farbstoff.

2. *Aminoderivat der Triphenylmethan-sulfonsäure-(3)*  $C_{19}H_{19}O_3S = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

4',4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(3)  $C_{23}H_{29}O_3N_2S =$

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Benzaldehyd-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 324) mit Dimethylanilin und Kaliumdisulfat auf 120–150° (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 25373; *Frdl.* 1, 119). Bei der Reduktion von 4',4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(3) (S. 856) (NOELTING, GERLINGER, B. 39, 2053). — Verkohlt, ohne zu schmelzen (N., G.). Löslich in Wasser (A.-G. f. A.; N., G.).

3. *Aminoderivate der Triphenylmethan-sulfonsäure-(4)*  $C_{19}H_{19}O_3S = (C_6H_5)_3CH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ .

2-Chlor-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4?)

$C_{23}H_{25}O_3N_2ClS = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$  (1). B. Beim Erwärmen einer Lösung von 2'-Chlor-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 277) in Chloroform mit Chlorsulfonsäure im Wasserbade (NOELTING, GERLINGER, B. 39, 2048). — Durch Oxydation mit Bleidioxid entsteht ein blaugrüner Farbstoff, der etwas blauer färbt, als die nicht sulfurierte Verbindung Setoglucin (Bd. XIII, S. 748). —  $Ca(C_{23}H_{24}O_3N_2ClS)_2 + 11 H_2O$ . Nadeln (aus Wasser).

3-Nitro-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)  $C_{23}H_{23}O_3N_3S =$

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen von 4'-Chlor-3''-nitro-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 280) mit 30%iger Kalium-sulfatlösung und Alkohol im Einschmelzrohr auf 140° (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 156; A. 294, 382). Das Natriumsalz wird erhalten durch Erhitzen von 3-Nitrobenzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 325) mit Dimethylanilin in Gegenwart von entwässelter Oxalsäure auf 120–130° und Behandeln der Schmelze mit Sodalösung (E. E., H. E.). — Die freie Sulfonsäure ist in heißem Wasser und in Alkohol leicht löslich. — Durch Oxydation mit Bleidioxid entsteht ein grüner Säurefarbstoff. — Natriumsalz. Weiße Blättchen, die sich an der Luft leicht grün färben.

3-Amino-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)  $C_{23}H_{29}O_3N_3S =$

$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$ . B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-4',4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (s. o.) mit Zinkstaub und Salzsäure oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (E. E., H. E., D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 156). Durch Erhitzen von 3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (S. 861) mit Dimethylanilin und Zinnchlorid auf 120–130° (E. E., H. E.). — Ammoniumsalz. Schwer löslich. — Die Alkalisalze krystallisieren in weißen Blättchen, die sich an der Luft bald grün färben.

3-Amino-4',4''-bis-diäthylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)  $C_{27}H_{35}O_3N_3S = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot SO_3H$ . B. Man erhitzt 1 Tl. Kaliumsalz der 3-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 325) mit 3 Tln. Diäthylanilin, 1 Tl.  $ZnCl_2$  und  $\frac{1}{2}$  Tl. konz. Schwefelsäure zuerst im Wasserbade, dann 14 Stdn. auf 110° und reduziert die erhaltene Nitroverbindung mit Zinkstaub oder Zinnchlorür in salzsaurer Lösung (E. E., H. E., A. 294, 383, 392; vgl. D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 156). Durch Schmelzen von 3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (S. 861) mit Diäthylanilin und entwässelter Oxalsäure (E. E., H. E.). — Die freie Sulfonsäure kann der alkal. Lösung durch Chloroform entzogen werden; sie ist leicht löslich

in Alkohol, schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser; leicht löslich in Säuren, auch in verd. Essigsäure. — Bei der Oxydation mit Bleidioxid entsteht ein grüner Säurefarbstoff. — Das Ammoniumsalz ist schwer löslich; die Alkalisalze bilden weiße Blättchen, die sich an der Luft grün färben.

4. *Aminoderivate der Triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure*  $C_{19}H_{15}O_3S = (C_6H_5)_3C \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 198).

4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure (Malachitgrünleukosulfonsäure)  $C_{23}H_{28}O_3N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* 54 [1921], 2527. — B. Durch Einleiten von Schwefeldioxid in eine Suspension von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 743) in möglichst wenig Wasser, bis Lösung erfolgt ist (DÜRRSCHNABEL, WEIL, *B.* 38, 3495). — Schwach grüngefärbte Krystalle mit  $2\frac{1}{2} H_2O$ , die sich allmählich intensiv grün färben (D., WEIL).

4.4'-Bis-diäthylamino-triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure (Brillantgrünleukosulfonsäure)  $C_{27}H_{34}O_3N_2S = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2C(C_6H_5) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* 54 [1921], 2527. — B. Man fällt eine Lösung von Brillantgrün  $[C_{27}H_{34}N_2]HSO_4$  (Bd. XIII, S. 746) mit Ammoniak, nimmt die Fällung mit Äther auf und leitet Schwefeldioxid im Überschuß in die äther. Lösung (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 308). Das Sulfat (s. u.) entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxid in eine wäßr. Suspension von Brillantgrün (H., O.). — Farblos. Wird aus Alkohol durch Äther gefällt; F:  $154^\circ$ ; löslich in Alkohol, unlöslich in Äther; in Wasser schwer löslich mit saurer Reaktion (H., O.). — Die wäßr. Lösung färbt sich beim Erhitzen grün (H., O.). Säuren und Alkalien spalten Schwefeldioxid ab (H., O.). —  $C_{27}H_{34}O_3N_2S + H_2SO_4$ . Farblose Nadeln (aus Wasser). Schmilzt bei  $137^\circ$  unter Gasentwicklung und Grünfärbung; löslich in Wasser mit saurer Reaktion; löslich in Chloroform und in Alkohol, unlöslich in Benzol und Äther (H., O.).

4.4'.4''-Triamino-triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure, Paraleukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure (Parafuchsinleukosulfonsäure)  $C_{19}H_{15}O_3N_3S = (H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* 54 [1921], 2527. — B. Durch Einleiten von Schwefeldioxid in eine wäßr. Suspension von Pararosanilin (Bd. XIII, S. 750), bis Lösung erfolgt ist (DÜRRSCHNABEL, WEIL, *B.* 38, 3493, 3494; vgl. WIE., SCH., *B.* 54, 2529). Das salzsaure Salz (s. u.) entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxid in eine wäßr. Suspension von Parafuchsin (HANTZSCH, OSSWALD, *B.* 33, 310). — Paraleukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure krystallisiert in Nadeln mit  $3 H_2O$  und in Blättchen mit  $1 H_2O$ ; das Trihydrat geht beim Liegen im Vakuumexsiccator langsam in das Monohydrat über (WIE., SCH., *B.* 54, 2529, 2537; vgl. D., WEIL). Das Monohydrat ist schwer löslich in Wasser und Alkohol (D., WEIL). Beim Erhitzen von Paraleukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure auf mehr als  $90^\circ$ , beim Kochen der wäßr. Suspension oder bei der Einw. von verd. Sodalösung entsteht das Farbsalz des Pararosanilins mit Paraleukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure (s. u.) (WIE., SCH., *B.* 54, 2529, 2530, 2540; vgl. D., WEIL). — Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes liefert in Gegenwart von schwefliger Säure mit Aldehyden eine blaurote Farbreaktion („Fuchsin-schweflige-Säure-Reagens“ auf Aldehyde) (H., O., *B.* 33, 311; vgl. WIE., SCH., *B.* 54, 2530, 2532, 2544, 2546). —  $C_{19}H_{15}O_3N_3S + HCl + 2 H_2O$ . Fast weiße mikrokristallinische Masse. Leicht löslich in Wasser (H., O.).

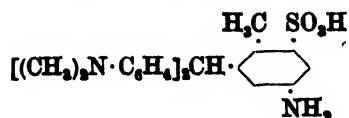
Farbsalz des Pararosanilins mit Paraleukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure  $(H_2N \cdot C_6H_4)_3C \cdot SO_3[C_{19}H_{15}N_3]$  (vgl. WIE., SCH., *B.* 54 [1921], 2530). B. Beim Erhitzen der Paraleukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure auf mehr als  $90^\circ$ , oder beim Behandeln derselben mit siedendem Wasser oder verd. Sodalösung (D., WEIL, *B.* 38, 3493, 3494). — Metallisch grünlänzende Krystalle; schwer löslich in Alkohol und Wasser (D., WEIL). Zeigt bei  $160^\circ$  keine Veränderung; beim Kochen mit Natronlauge entsteht Pararosanilin (D., WEIL).

4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure (Krystallviolettleukosulfonsäure)  $C_{26}H_{31}O_3N_3S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_3C \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. WIELAND, SCHEUING, *B.* 54 [1921], 2543. — B. Durch Einleiten von Schwefeldioxid in eine wäßr. Suspension von 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 755), bis Lösung erfolgt ist (DÜRRSCHNABEL, WEIL, *B.* 38, 3495). Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxid in eine wäßr. Lösung von Krystallviolett  $[C_{26}H_{31}N_3]Cl$  (Bd. XIII, S. 756) (KASTLE, *Am.* 42, 296). — Schwach violett gefärbte Krystalle mit  $3 H_2O$  (WIE., SCH.; vgl. D., WEIL). Verliert beim Liegen an der Luft leicht Krystallwasser und färbt sich violett unter Bildung des Farbsalzes des Krystallvioletts mit Krystallviolettleukosulfonsäure (D., WEIL; vgl. WIE., SCH.). Beim Behandeln mit Sodalösung entsteht zunächst dasselbe Salz, darauf 4.4'.4''-Tris-dimethylamino-triphenylcarbinol (D., WEIL; vgl. WIE., SCH.). —  $C_{26}H_{31}O_3N_3S + HCl$ . Wurde nur in Lösung erhalten. Die wäßr. Lösung wird beim Kochen auch in Abwesenheit von Luft blau, in der Kälte wieder farblos (K.).

2. Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_{20}H_{18}O_3S$ .

1. *Aminoderivat der 2-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (3)*  
 $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

5-Amino-4.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(3)  $C_{24}H_{26}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 409). — Pulver. — Durch Oxydation mit Chloranil in alkoh.-essigsaurer Lösung entsteht eine grüne Farbstofflösung.

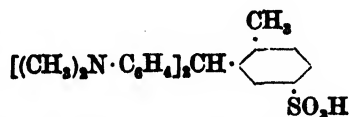


2. *Aminoderivat der 2-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (4)*  
 $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

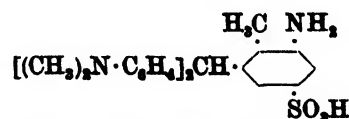
4.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)  $C_{24}H_{26}O_3N_2S$   
 $= [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ \text{Benzolring} \\ | \\ SO_3H \end{array}$  B. Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% Anhydridgehalt) auf eine Lösung von 4.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 282) in konz. Schwefelsäure (NOELTING, GERLINGER, *B.* 39, 2044). — Gibt bei der Oxydation einen grünblauen Farbstoff. —  $Ba(C_{24}H_{27}O_3N_2S)_2 + 8 H_2O$ . Blättchen. Färbt sich an der Luft grün.

3. *Aminoderivate der 2-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (5)*  
 $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

4.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5)  $C_{24}H_{26}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von äquimolekularen Mengen 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol und p-toluolsulfonsaurem Natrium (Bd. XI, S. 99) in konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LEONHARDT & Co., D. R. P. 128086; *Frdl.* 6, 260; *C.* 1902 I, 447). — Durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme entsteht 4.4''-Bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-disulfonsäure-(3.5) (S. 798). — Natriumsalz. Krystalle (aus Wasser).

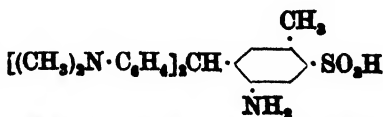


8-Amino-4.4''-bis-dimethylamino-2-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(5)  $C_{24}H_{26}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure im Ölbad auf 150° (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 406). — F: 70°. — Bei der Oxydation entsteht ein grüner Farbstoff.



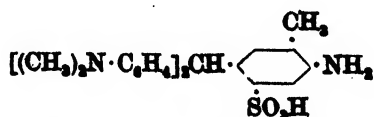
4. *Aminoderivat der 3-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (4)*  
 $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

6-Amino-4.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)  $C_{24}H_{26}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) in Gegenwart von Salzsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 409). — Sintert bei 130°. — Läßt sich zu einem blauen Farbstoff oxydieren.



5. *Aminoderivat der 3-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (6)*  
 $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$ .

4-Amino-4.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6)  $C_{24}H_{26}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 97106; *Frdl.* 5, 201) oder in Salzsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 407). — F: 210°; schwer löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln (R., SCH.). — Läßt sich zu einem blaugrünen Farbstoff oxydieren (R., SCH.). Durch Diazotieren in schwefelsaurer Lösung und Sättigen der Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxyd unter Zugabe von Kupferpulver in der Kälte entsteht 4.4''-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)-sulfonsäure-(6) (S. 883) (B. & Co.).



6. *Aminoderivat der 3-Methyl-triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure*  $C_{20}H_{18}O_3S = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C(C_6H_5)_2 \cdot SO_3H$ .

4.4'.4''-Triamino-3-methyl-triphenylmethan- $\alpha$ -sulfonsäure, Leukanilin- $\alpha$ -sulfonsäure (Fuchsinleukosulfonsäure)  $C_{20}H_{21}O_3N_3S = (H_2N \cdot C_6H_4)_2C(SO_3H) \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6H_4 \cdot NH_2 \cdot B$ .

Das salzsaure Salz entsteht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wäßr. Lösung von Fuchsin (Bd. XIII, S. 765) (KASTLE, *Am.* 42, 296). —  $C_{20}H_{21}O_3N_3S + HCl$ . Wurde nur in Lösung erhalten. Die wäßr. Lösung des salzsauren Salzes wird beim Kochen auch in Abwesenheit von Luft rot, in der Kälte wieder farblos.

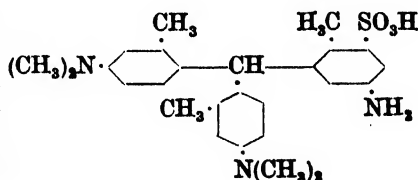
7. *Aminoderivat der 4-Methyl-triphenylmethan-sulfonsäure* - (3)  $C_{20}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ .

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (3)  $C_{24}H_{28}O_3N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6H_4 \cdot SO_3H \cdot B$ . Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25% Anhydridgehalt) auf eine Lösung von 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methyl-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 282) in konz. Schwefelsäure (NOELTING, GERLINGER, *B.* 39, 2045). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxyd einen gelbstichig grünen Farbstoff. —  $NaC_{24}H_{27}O_3N_2S + 2\frac{1}{2} H_2O$ . Blättchen (aus Wasser).

### 3. Aminoderivate der Monosulfonsäuren $C_{22}H_{22}O_3S$ .

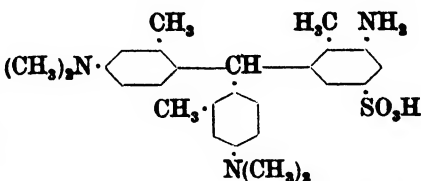
1. *Aminoderivat der 2.2'.2''-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure* - (3)  $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ .

5-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2.2'.2''-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (3)  $C_{22}H_{22}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzhydrol (Bd. XIII, S. 719) mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 410). — *F.*: ca. 140°. — Gibt, mit Chloranil behandelt, eine grünliche Lösung.



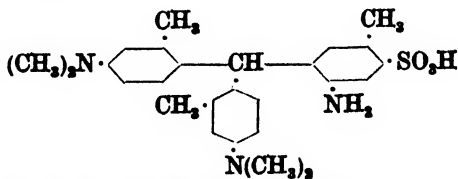
2. *Aminoderivat der 2.2'.2''-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure* - (5)  $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ .

3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-2.2'.2''-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (5)  $C_{22}H_{22}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728) in Gegenwart von konz. Schwefelsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 408). — Kristallpulver (aus Alkohol).



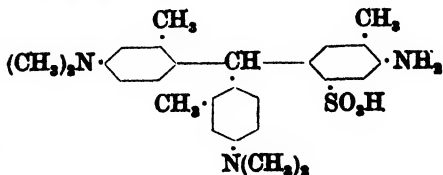
3. *Aminoderivat der 2.2'.3''-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure* - (4'')  $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ .

6''-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-2.2'.3''-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (4'')  $C_{22}H_{22}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzhydrol mit 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) in Salzsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 411). — Kristalle (aus Toluol-Gasolin). Schmilzt oberhalb 220°.



4. *Aminoderivat der 2.2'.3''-Trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure* - (6'')  $C_{22}H_{22}O_3S = (CH_3 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_3H$ .

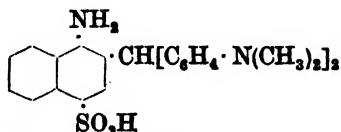
4'-Amino-4.4'-bis-dimethylamino-2.2'.3''-trimethyl-triphenylmethan-sulfonsäure - (6'')  $C_{22}H_{22}O_3N_3S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Kondensation von 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dimethyl-benzhydrol mit 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) in Salzsäure (REITZENSTEIN, SCHWERDT, *J. pr.* [2] 75, 408). — Kristalle (aus Benzol-Ligroin).



h) Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_nH_{2n-28}O_3S$ .Aminoderivate der Monosulfonsäuren  $C_{23}H_{18}O_3S$ .

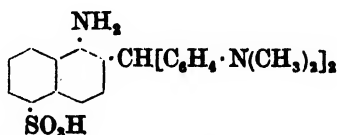
1. *Aminoderivat der 2-Benzhydryl-naphthalin-sulfonsäure - (4)*  
 $C_{23}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ .

1-Amino-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure - (4), Bis - [4 - dimethylamino-phenyl] - [1 - amino - 4 - sulfo - naphthyl - (2)] - methan  $C_{27}H_{20}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit dem Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) in verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 98546; *Frdl.* 5, 204). — Sulfat. Farblose Nadelchen.



2. *Aminoderivat der 2-Benzhydryl-naphthalin-sulfonsäure - (5)*  
 $C_{23}H_{18}O_3S = (C_6H_5)_2CH \cdot C_{10}H_7 \cdot SO_3H$ .

1-Amino-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure - (5), Bis - [4 - dimethylamino-phenyl] - [1 - amino - 5 - sulfo - naphthyl - (2)] - methan  $C_{27}H_{20}O_3N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol mit Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) in verd. Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* 5, 202). — Läßt sich durch Diazotieren in verd. Schwefelsäure, Einleiten von schwefliger Säure in die Diazoniumsalzlösung und Eintragen von Kupferpulver in 2-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 883) überführen.

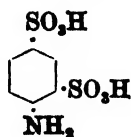


## 2. Aminoderivate der Disulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Disulfonsäuren  $C_nH_{2n-6}O_6S_2$ .1. Aminoderivate der Disulfonsäuren  $C_6H_4O_6S_2$ .

1. *Aminoderivate der Benzol-disulfonsäure - (1.3)*  $C_6H_4O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 199). Vgl. auch No. 3, S. 781.

4-Amino-benzol-disulfonsäure - (1.3), Anilin-disulfonsäure - (2.4)  $C_6H_4O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 4-Nitro-benzol-disulfonsäure - (1.3) (Bd. XI, S. 202) (HEINZELMANN, A. 188, 170). Aus 4-Brom-benzol-disulfonsäure - (1.3) (Bd. XI, S. 201) und alkoh. Ammoniak bei 160—180° (P. FISCHER, B. 24, 3806). Aus Anilin-sulfonsäure-(4) (S. 695) und Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, B. 21, 3413). Beim Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(4) (BUCKTON, A. W. HOFMANN, A. 100, 164) oder von Anilin-sulfonsäure-(2) (S. 681) (ZANDER, A. 198, 17) mit rauchender Schwefelsäure auf 170—180°. Zur Reinigung stellt man das saure Bleisalz dar, behandelt seine Lösung mit Schwefelwasserstoff und dunstet die Lösung der Säure zuerst auf dem Wasserbade, dann über Schwefelsäure ein (Z., A. 198, 2). — Nadeln mit  $2\frac{1}{2} H_2O$  (HEINZELMANN, A. 188, 170), 2  $H_2O$  (Z., A. 198, 2). Anilin-disulfonsäure-(2.4) zersetzt sich oberhalb 120° (HML, A. 188, 170). Leicht löslich in Wasser und Alkohol (HML, A. 188, 170), unlöslich in Äther (Z.). Acidität, gemessen durch die Farbveränderung von Methylorange: VILEY, Soc. 91, 166. Gibt man 1 Mol.-Gew. Brom zu einer wäßr. Lösung von Anilin-disulfonsäure-(2.4), so scheidet sich 2.4.6-Tribrom-anilin (Bd. XII, S. 663) aus, aus dem Filtrat lassen sich 6-Brom-anilin-disulfonsäure-(2.4) (S. 779) und 2.6-Dibrom-anilin-sulfonsäure-(4) (S. 707) gewinnen (Z.). Beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoh. Lösung der Anilin-disulfonsäure-(2.4) entsteht die entsprechende Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202) (HML, A. 188, 174; Z.; vgl. DREBS, B. 9, 552). Über Verwendung zur Darstellung von Farbstoffen vgl. Scheik, Tab. No. 263. — Die neutralen Salze sind sehr leicht löslich in Wasser, die sauren etwas schwerer (HML, A. 188, 170; Z.). —



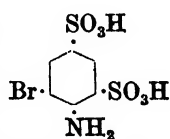
$\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln, die sich an der Luft röten (Z.). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Säulen (Z.). —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (Z.). —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Vier- und sechseckige Säulen (HEINZELMANN, A. 190, 226). —  $\text{AgC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2$ . Tafeln oder Nadeln, die sich im Licht schwärzen (Z.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2$ . Prismen, die im Licht schwarz werden (Z.). —  $\text{Ca}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2$ . Nadeln oder Blättchen (Z.). —  $\text{CaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (Z.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$  (HEI., A. 190, 226). Nadeln (Z.). —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (HEI., A. 188, 171; Z.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2 + 1\text{H}_2\text{O}$  (Z.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln (HEI., A. 188, 171; Z.). —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Krusten (HEI., A. 188, 171; Z.).

**Diamid**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2 \cdot \text{NH}_2)_2$ . B. Durch Einw. von alkoh. Ammoniak auf 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3)-diamid (Bd. XI, S. 201) (P. FISCHER, B. 24, 3806). — Blättchen (aus Wasser). F: 235°.

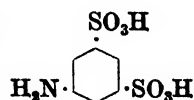
**4 - Anilino - benzol - disulfonsäure - (1.3), Diphenylamin - disulfonsäure - (2.4)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Man erhitzt 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3) mit der berechneten Menge Anilin in Glycerinlösung mehrere Stunden am Rückflußkühler (P. FISCHER, B. 24, 3807). — Konnte nicht krystallisiert erhalten werden. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Amorph.

**Dianilid**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5)_2$ . B. Aus 4-Brom-benzol-disulfonsäure-(1.3)-dichlorid beim Erhitzen mit überschüssigem Anilin (P. FISCHER, B. 24, 3807). — Krystalle (aus Alkohol). F: 221—222°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Eisessig, unlöslich in Wasser.

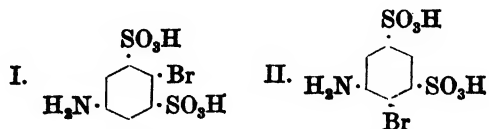
**5-Brom-4-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), 6-Brom-anilin-di-sulfonsäure-(2.4)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch tropfenweisen Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom zu einer wäßr. Lösung von Anilin-disulfonsäure-(2.4), neben anderen Produkten (ZANDER, A. 198, 12). — Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ , die an der Luft verwitern. Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol. Die sauren Salze sind schwerer löslich als die neutralen. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Prismen. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Blättchen. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Zersetzt sich oberhalb 150°.



**5-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Anilin-disulfonsäure-(3.5)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 5-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 202) in ammoniakalischer Lösung mit Schwefelwasserstoff (HEINZELMANN, A. 188, 167). — Vier- und sechseckige Säulen mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Äther. — Bei der Einw. von 1 Mol.-Gew. Brom auf die kalte verdünnte wäßrige Lösung der Anilin-disulfonsäure-(3.5) entstehen Monobrom-anilin-disulfonsäure (s. u.) und Dibrom-anilin-disulfonsäure (S. 780), mit 2 und mehr Mol.-Gew. Brom entsteht neben der Dibrom-anilin-disulfonsäure Bromanil (Bd. VII, S. 642). Beim Behandeln von Anilin-disulfonsäure-(3.5) in alkoh. Lösung mit nitrosen Gasen entsteht die entsprechende Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202). — Die neutralen Salze sind leichter löslich als die sauren. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2$ . Säulen. —  $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + x\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verwittert rasch. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Säulen. —  $\text{KC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln oder Säulen. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Oktaeder, die rasch verwitern. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Luftbeständige Säulen. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2$ . Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Sechseckige Säulen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

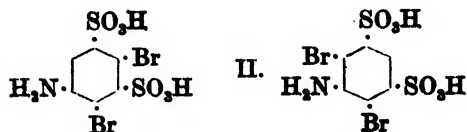


**2 oder 4-Brom-5-amino-benzol-di-sulfonsäure-(1.3), 4 oder 2-Brom-anilin-disulfonsäure-(3.5)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2$ , Formel I oder II. B. Neben 2.4- oder 2.6-Dibrom-anilin-disulfonsäure-(3.5) (S. 780) bei Zusatz von 1 Mol.-Gew. Brom zu einer kalten verdünnten wäßrigen Lösung von Anilin-disulfonsäure-(3.5); man führt das Säuregemisch in Bariumsalze über, stellt aus diesen die Ammoniumsalze her und trennt durch fraktionierte Krystallisation, wobei das Salz der Dibromsäure sich zuerst ausscheidet (HEINZELMANN, A. 188, 179). — Prismen mit 2 $\frac{1}{2}$   $\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser. —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Verwittert an der Luft. —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NBrS}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen.

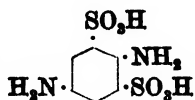




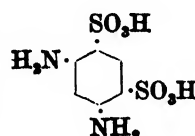
**2.4 oder 4.6-Dibrom-5-amino-benzol-disulfonsäure-(1.3), 2.4 oder 2.6-Dibrom-anilin-disulfonsäure-(3.5)**  $C_6H_3O_6NBr_2S_2$ , Formel I oder II. **B.** Aus Anilin-disulfonsäure-(3.5) in verdünnter wäßriger Lösung mit 1 Mol.-Gew. Brom neben der monobromierten Säure (S. 779) oder mit 2 Mol.-Gew. Brom neben Bromanilin (HEINZELMANN, A. 188, 179). — Prismen mit 4  $H_2O$ . Leicht löslich in Wasser. —  $(NH_4)_2C_6H_3O_6NBr_2S_2$ . Prismen oder Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. —  $K_2C_6H_3O_6NBr_2S_2$ . Prismen. —  $BaC_6H_3O_6NBr_2S_2 + 8H_2O$ . Prismen. In Wasser sehr leicht löslich. Verwittet rasch an der Luft. —  $PbC_6H_3O_6NBr_2S_2 + 3H_2O$ . Prismen.



**2.5-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Phenylendiamin-(1.4)-disulfonsäure-(2.6)**  $C_6H_4O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Reduktion von 4-Amino-azobenzol-trisulfonsäure-(3.5.4') (Syst. No. 2187) mit  $SnCl_2$  und rauchender Salzsäure, neben Sulfanilsäure (JUNGHAHN, NEUMANN, B. 33, 1368). Aus p-Phenylendiamin-sulfat (Bd. XIII, S. 70) und rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) bei 140° (REVERDIN, DE LA HARPE, D. R. P. 47426; *Frdl.* 2, 312). — Nadelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 14,5° lösen 22,9 Tle. Disulfonsäure; ziemlich löslich in verd. Alkohol, sehr wenig löslich in reinem Alkohol, unlöslich in Äther (R., DE LA H.). Brom färbt die wäßr. Lösung erst grasgrün, dann olivbraun (R., DE LA H.). Liefert eine sehr beständige (R., DE LA H.; J., N.) Diazoverbindung, welche mit Naphtholen tief dunkelblaue Farbstoffe erzeugt (R., DE LA H.). Mit rauchender Salpetersäure entsteht Pikrinsäure (J., N.). — Die Salze färben sich in feuchtem Zustande oder in Lösung durch Oxydation an der Luft braunrot; die Alkali- und Erdalkalisalze geben blau fluorescierende Lösungen; Oxydationsmittel färben die Lösungen intensiv violett; Silbernitrat wird reduziert (R., DE LA H.). —  $NaC_6H_4O_6N_2S_2 + 3H_2O$  (R., DE LA H.). —  $NaC_6H_4O_6N_2S_2 + 6H_2O$  (R., DE LA H.). — Neutrales Bariumsalz. Wasserhaltige Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 21° 11,9 Tle. wasserfreies Salz (R., DE LA H.).

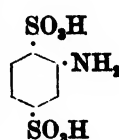


**4.6-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.3), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6)**  $C_6H_4O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Beim Erhitzen von m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33) oder dessen Salzen mit soviel rauchender Schwefelsäure auf 70–130°, daß auf 1 Mol.-Gew. der Base mindestens 2 Mol.-Gew.  $SO_3$  kommen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 78834; *Frdl.* 3, 43; Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 202016; C. 1908 II, 1223). — Krystallinisches Pulver (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 78834). — Versetzt man eine sodaalkalische Lösung von Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und trägt dann unter Kühlung in Salzsäure ein, so bildet sich die entsprechende Aminodiazobenzoldisulfonsäure (Höchstes Farb., D. R. P. 152879; C. 1904 II, 271). Bei Anwendung von mehr als 2 Mol.-Gew. Natriumnitrit wird 4.6-Bis-diazo-phenol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) gebildet (H. F., D. R. P. 158532; C. 1905 I, 705). Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.6) läßt sich durch Kuppelung mit einem Mol. wie auch mit 2 Mol. einer Diazoverbindung in Azofarbstoffe überführen (B. A. S. F., D. R. P. 73369, 76118, 105349; *Frdl.* 3, 745; 4, 838; 5, 616; A.-G. f. A., D. R. P. 202016). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. auch Schultz, Tab. No. 192, 210, 306. —  $CaC_6H_4O_6N_2S_2 + 3H_2O$  (B. A. S. F., D. R. P. 78834).



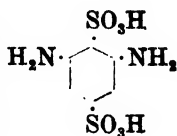
**2. Aminoderivate der Benzol-disulfonsäure-(1.4)**  $C_6H_4O_6S_2 = C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 202). Vgl. auch No. 3, S. 781.

**2-Amino-benzol-disulfonsäure-(1.4), Anilin-disulfonsäure-(2.5)**  $C_6H_4O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Reduktion von 2-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XI, S. 203) mit Eisen in essigsaurer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 77192; *Frdl.* 4, 38). Bei 4-stdg. Erhitzen von Anilin-sulfonsäure-(3) (S. 688) mit schwach rauchender Schwefelsäure auf 180° (ZANDER, A. 198, 21; SCHULTZ, B. 39, 3347; vgl. DREBE, B. 9, 552). Aus Anilin-sulfonsäure-(3) und Chlorsulfonsäure (LIMPRICHT, B. 21, 3412). — Krystalle mit 4  $H_2O$  (aus Wasser). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich (Z.). — Beim Einleiten von salpetriger Säure in die alkoh. Lösung entsteht die entsprechende Diazobenzol-disulfonsäure (Syst. No. 2202) (Z.). —  $(NH_4)_2C_6H_4O_6NS_2 + H_2O$ . Sechseckige Prismen (Z.). —  $NaC_6H_4O_6NS_2$ . Nadeln (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser (B. A. S. F.). —  $KC_6H_4O_6NS_2$ . Säulen (Z.). —  $K_2C_6H_4O_6NS_2 + H_2O$ . Warzen. Verwittet an der Luft (Z.). —  $Ba(C_6H_4O_6NS_2)_2 + 1/2 H_2O$  (?). Blättchen. 100 g wäßr. Lösung von 8° enthalten 2,9682 g wasserfreies Salz



(Z.). —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (Z.). —  $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2)_2$ . Blättchen (Z.). —  $\text{PbC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Warzen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser (Z.).

**2.6-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.4), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(2.5)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man setzt 4-Chlor-3.5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit Natriumsulfid um und reduziert die entstandene (nicht näher beschriebene) 2.6-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.4) (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 202016; C. 1908 II, 1223). — Überführung in Azofarbstoffe durch Kuppelung mit Diazoverbindungen: A.-G. f. A.



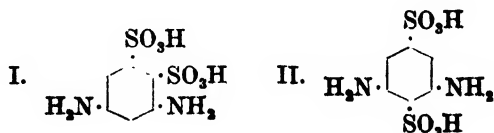
**3. Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Benzol-disulfonsäure sie abzuleiten sind.**

**2.5-Dibrom-1-amino-benzol-disulfonsäure-(x.x), 2.5-Dibrom-anilin-disulfonsäure-(x.x)**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr}_2\text{S}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Man nitriert 1.4-Dibrom-benzol-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XI, S. 203) durch längeres Kochen mit Salpetersäure + etwas Schwefelsäure und behandelt die (nicht näher untersuchte) Dibrom-nitro-benzol-disulfonsäure mit Zinn und Salzsäure (BORNS, A. 187, 367). — Krystalle. Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol. —  $\text{K}_2\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr}_2\text{S}_2$ . Nadeln. Leicht löslich. —  $\text{BaC}_6\text{H}_3\text{O}_6\text{NBr}_2\text{S}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Leicht lösliche Säulen.

**3-Nitro-1-amino-benzol-disulfonsäure-(x.x), 3-Nitro-anilin-disulfonsäure-(x.x)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Beim Behandeln von 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204) mit Schwefelammonium (LIMPRICHT, B. 8, 289). — Sehr leicht zerfließliche Masse. Behandelt man die Nitro-amino-benzol-disulfonsäure in absol. Alkohol mit salpetriger Säure und kocht die dabei entstandene Diazoverbindung mit absol. Alkohol, so erhält man x-Nitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204). Die Salze krystallisieren schwer und sind zerfließlich. —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol krystallinisch gefällt.

**3.5-Diamino-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4), Phenylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(4.5 oder 2.5)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , Formel I oder II. B. Aus 3.5-Dinitro-benzol-disulfonsäure-(1.2 oder 1.4) (Bd. XI, S. 204) mit Zinn und Salzsäure (LIMPRICHT, B. 8, 290). —

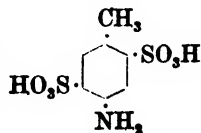
Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich. Beim Destillieren mit Natronkalk entsteht m-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 33). —  $\text{SnC}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln.



## 2. Aminoderivate der Disulfonsäuren $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2$ .

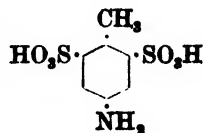
**1. Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.5)**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$  (Bd. XI, S. 205).

**4-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.5)**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WYNN, BRUCE, Soc. 73, 734. — B. Beim Erhitzen von 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) mit Chlorsulfonsäure auf  $150^\circ$  oder mit rauchender Schwefelsäure auf  $180^\circ$  (RICHTER, A. 230, 331). — Nadeln mit  $2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol; zerfällt erst bei  $290^\circ$  in Schwefelsäure und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (R.). —  $\text{K}_2\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus verd. Alkohol); leicht löslich in Wasser, unlöslich in starkem Alkohol (R.). —  $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2)_2$ . Krystallisiert bei raschem Abdampfen in Warzen mit  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , bei langsamem Verdunsten in Nadeln mit  $1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  (R.). —  $\text{BaC}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Schwer löslich in Wasser (R.). —  $\text{PbC}_7\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Platten (aus Wasser) (R.).



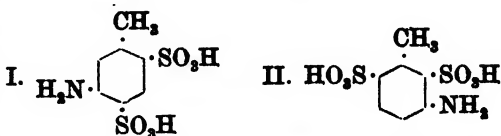
**2. Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6)**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2 = \text{CH}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})_2$  (Bd. XI, S. 206). Vgl. auch No. 3, S. 782.

**4-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.6)**  $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_6\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-Nitro-toluol-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 207) mit Schwefelammonium (KORNAZKI, A. 221, 198). — Prismen mit 2(?)  $\text{H}_2\text{O}$ . Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. Wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol in Nadeln gefällt. Die wäßr. Lösung wird nicht durch Brom gefällt.



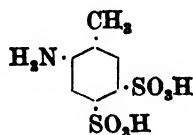
3. **Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.4) oder der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(2.6)**  $C_7H_5O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 204 bezw. 206). Vgl. auch No. 2, S. 781.

5-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.4) oder 3-Amino-toluol-disulfonsäure-(2.6)  $C_7H_5O_6NS_2$ , Formel I oder II. B. Neben 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 722) beim Erhitzen von m-Toluidin mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure; man gießt in die sechsfache Menge Wasser, wonach die Monosulfonsäure abfiltriert wird; die Disulfonsäure befindet sich im Waschwasser und in den Mutterlaugen der Monosulfonsäure (LORENZ, A. 173, 185, 188). — Die freie Säure zerfällt sehr leicht in Schwefelsäure und 5-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (L.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 618. —  $Ba(C_7H_5O_6NS_2)_2 + 12\frac{1}{2}H_2O(?)$ . Nadeln (L.). —  $PbC_7H_5O_6NS_2 + 2H_2O$ . Krusten. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol (L.).



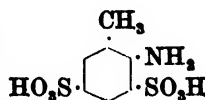
4. **Aminoderivat der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.4)**  $C_7H_5O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 207).

6-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.4)  $C_7H_5O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 728) mit Chlorsulfonsäure beim Erhitzen schließlich auf  $160^\circ$  (WYNNE, BRUCE, Soc. 73, 745). — Nadeln. Schwer löslich. Durch Eliminierung der  $NH_2$ -Gruppe in Toluol-disulfonsäure-(3.4) (Bd. XI, S. 207) überführbar. —  $K_2C_7H_5O_6NS_2 + 2H_2O$ . Schuppen (aus Wasser). Leicht löslich. —  $BaC_7H_5O_6NS_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Schuppen (aus Wasser). Schwer löslich.

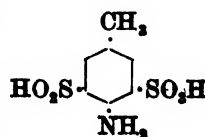


5. **Aminoderivate der 1-Methyl-benzol-disulfonsäure-(3.5)**  $C_7H_5O_6S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 207).

2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5)  $C_7H_5O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei  $\frac{1}{2}$  bis 1-stdg. Erhitzen von 5 g 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 726) mit 16 g stark rauchender Schwefelsäure auf  $150-170^\circ$  (NEVILLE, WINTHER, B. 15, 2992; HASSE, A. 230, 287). Aus 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) und Chlorsulfonsäure beim Erhitzen bis auf  $160^\circ$  (H.). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2}H_2O$  (aus Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Benzol (N., W.). Elektrische Leitfähigkeit: EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 617. — Zerfällt bei  $240^\circ$  in Schwefelsäure und 6-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (H.). Beim Behandeln der konzentrierten wäßrigen Lösung der 2-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5) mit nitrosen Gasen unter Kühlung entsteht die entsprechende Diazotoluoldisulfonsäure  $C_7H_5O_6N_2S_2$  (Syst. No. 2202) (H.). —  $Na_2C_7H_5O_6NS_2 + 6H_2O$ . Tafeln (H.). —  $K_2C_7H_5O_6NS_2 + 2H_2O$ . Tafeln; leicht löslich in Wasser, unlöslich in absol. Alkohol; wird bei  $160^\circ$  wasserfrei (H.). —  $CaC_7H_5O_6NS_2 + 5H_2O$ . Tafeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). —  $Ba(C_7H_5O_6NS_2)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (H.). —  $BaC_7H_5O_6NS_2 + 3H_2O$ . Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in heißem und kaltem Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Alkohol gefällt (H.). —  $Pb(C_7H_5O_6NS_2)_2 + 6\frac{1}{2}H_2O$ . Säulen. In Wasser leichter löslich als das neutrale Bleisalz (H.). —  $PbC_7H_5O_6NS_2 + 2H_2O$ . Säulen. Unlöslich in Alkohol (H.).



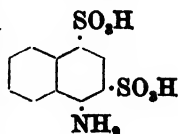
4-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.5)  $C_7H_5O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. WYNNE, BRUCE, Soc. 73, 734. — Beim Erhitzen von p-Toluidin mit rauchender Schwefelsäure auf  $180-200^\circ$ , neben 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(2) (S. 720) und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (S. 723) (v. PRECHMANN, A. 173, 195, 217). Man erhitzt 20 g trockene 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) mit 14 g Chlorsulfonsäure 2 Stunden auf  $120^\circ$  und dann noch 2 Stunden auf  $140-160^\circ$  (RICHTER, A. 230, 315). — Warzen mit 1  $H_2O$  (v. P.), Nadeln mit 2  $H_2O$  (R.); wird bei  $120^\circ$  wasserfrei (R.). Sehr leicht löslich in Wasser, etwas weniger in Alkohol (v. P.; R.). Zerfällt beim Erhitzen für sich auf  $200^\circ$  oder mit Wasser auf  $140^\circ$  in Schwefelsäure und 4-Amino-toluol-sulfonsäure-(3) (R.). Läßt sich in wäßriger oder alkoholischer Lösung durch Behandeln mit nitrosen Gasen diazotieren (R.). —  $K_2C_7H_5O_6NS_2 + 2H_2O$ . Prismen (aus Wasser durch Alkohol; bei Zusatz von mehr Alkohol wird das Salz wasserfrei ausgefällt); sehr leicht löslich in Wasser (R.). —  $Ba(C_7H_5O_6NS_2)_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (R.). —  $BaC_7H_5O_6NS_2 + 3H_2O$ . Blättchen oder Tafeln. Verliert  $2\frac{1}{2}H_2O$  bei  $180^\circ$ , den Rest erst bei 5-stdg. Erhitzen auf  $210^\circ$  (R.). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (v. P.; R.). —  $Pb(C_7H_5O_6NS_2)_2 + 2H_2O$ . Nadeln. In Wasser etwas schwerer löslich als das neutrale Salz (R.). —  $PbC_7H_5O_6NS_2$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (R.).



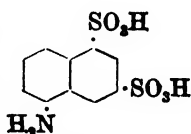
b) Aminoderivate der Disulfonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_6S_2$ .Aminoderivate der Disulfonsäuren  $C_{10}H_8O_6S_2$ .

1. **Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**  $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_7(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 211). Vgl. auch No. 9, S. 793.

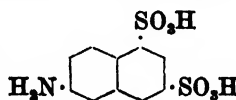
**4-Amino-naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**, Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.4)  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandlung von 1-Nitro-naphthalin (Bd. V, S. 553) mit Natriumdisulfatlösung bei 100° (Höchstler Farbw., D. R. P. 92081; *Frdl.* 4, 528). — Das neutrale Natriumsalz zeigt in wäBr. Lösung schwach blaue Fluorescenz (H. F.). Grad der Farbveränderung von Methylorange als Maß der Affinität: VILEY, *Soc.* 91, 172. — Gibt mit salpetriger Säure eine Diazoverbindung, die beim Kochen mit verd. Salpetersäure 2.4-Dinitro-naphthol-(1) (Bd. VI, S. 617) liefert (H. F.). In der Diazoverbindung wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Einw. von Alkaliacetat oder -carbonat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* 1904 II, 1675; 1905 I, 481, 1678).



**5-Amino-naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**, Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7)  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Sulfurieren von  $\alpha$ -Acetnaphthalid (Bd. XII, S. 1230) oder von N-Acetylnaphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) mit rauchender Schwefelsäure und Verseifen der hierbei entstandenen (nicht isolierten) N-Acetyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) durch Verdünnen mit Eis und Aufkochen (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 69555; *Frdl.* 3, 433). — Sehr leicht löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 69555). — Geht beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 170—180° in die 5-Aminonaphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) über (B. A. S. F., D. R. P. 73276; *Frdl.* 3, 488). Kondensation der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Überführung des Kondensationsproduktes in einen Farbstoff der Diphenylnaphthylmethanreihe: BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* 5, 202. —  $NaC_{10}H_6O_6NS_2 + C_{10}H_8O_6NS_2 + 5H_2O(?)$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 69555).



**6-Amino-naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**, Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben wenig Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786), aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748) und rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei 20° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 62, 163). Neben Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7) (S. 790) und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788), beim Eintragen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) in 4 Tle. rauchende Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) unter Kühlung (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* 4, 541; DRESSLER, KOTHE, *B.* 27, 1194; vgl. auch A. W., *Chem. N.* 62, 164). Durch längeres Kochen von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) mit verd. Mineralsäuren (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* 4, 578). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkalien bei ca. 160—180° 6-Aminonaphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 75469; *Frdl.* 3, 691). Verwendung zur Herstellung von Oxazinfarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483, von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 162180; *C.* 1905 II, 865.



**6-Äthylamino-naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**, N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)  $C_{12}H_{13}O_6NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(SO_3H)_2$ . B. Durch Sulfurierung von Äthyl- $\beta$ -naphthylamin (Bd. XII, S. 1274) mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei 100° bis 120° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; *Frdl.* 4, 1002). — Leicht löslich. Die alkal. Lösung fluoresciert blaugrün. Liefert beim Verschmelzen mit Alkalien 6-Äthylaminonaphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 824).

**6-[2.4-Dinitro-anilino]-naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**, N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)  $C_{16}H_{11}O_{10}N_5S_2 = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(SO_3H)_2$ . B. Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (s. o.) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit 4-Chlor-1.3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) unter Zusatz von Natronlauge und Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 214658; *C.* 1909 II, 1513). — Bei der Reduktion mit Schwefelnatrium in Gegenwart von Ammoniumchlorid entsteht N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (s. u.).

**6-[4-Nitro-2-amino-anilino]-naphthalin-disulfonsäure - (1.3)**, N-[4-Nitro-2-amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7)  $C_{16}H_{11}O_{10}N_5S_2 = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot NH \cdot C_{10}H_7(SO_3H)_2$ . B. Aus N-[2.4-Dinitro-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (s. o.) und Schwefelnatrium in Gegenwart von Ammoniumchlorid in wäBr. Alkohol bei ca. 50° (G. f. ch. I., D. R. P. 214658; *C.* 1909 II, 1513). — Dinatriumsalz. Rote Blättchen.

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

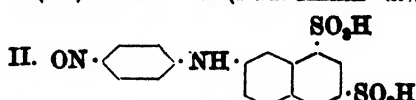
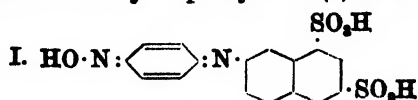
**7-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1,3), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8),  $\beta$ -Naphthylamin- $\gamma$ -disulfonsäure,  $\beta$ -Naphthylamin-disulfonsäure G., „Amido-G-Säure“,  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt schwefelsaures  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) mit 3 Tln. rauchender Schwefelsäure (20–30% Anhydridgehalt) auf 110–140°, bis eine Probe sich klar in kaltem Wasser löst (GANS & Co., D. R. P. 35019; *Frdl.* 1, 382; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 61, 92). Durch mehrmonatiges Stehenlassen eines Gemisches von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 750) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei höchstens 20° (A., W., *Chem. N.* 62, 163). Neben hauptsächlich entstehender Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1,6) (S. 787), bei 16–20-stdg. Behandeln von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei höchstens 20° (A., W., *Chem. N.* 62, 164). Beim Erhitzen der Alkalisalze der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6,8) (Bd. XI, S. 290) im Ammoniakstrom auf 200–250° (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6,8) mit Ammoniumsulfid und Ammoniak auf über 100° (BUCHERER, *J. pr.* [2] 70, 358). — Leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol (G. & Co.). — Liefert eine Diazoverbindung, die durch Verkothen mit verd. Schwefelsäure in Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6,8) übergeht (G. & Co.). Beim Erhitzen des sauren Kaliumsalzes der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) auf 80–90° entsteht [6,8-Disulfo-naphthyl-(2)]-sulfamidsäure (S. 785), beim weiteren Erhitzen auf 120–130° Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3,6,8) (S. 800) (DRESSSEL, KOTHE, *B.* 27, 2152). Durch Erhitzen der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) mit Alkalien auf 200–280° entsteht 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) (Höchstes Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* 2, 284), durch längeres Verschmelzen bei 260–320° entsteht 5-Oxy-2-methyl-benzoesäure (Bd. X, S. 215) (Hö. Fa., D. R. P. 81281; *Frdl.* 4, 149; vgl. KALLE & Co., D. R. P. 91201; *Frdl.* 4, 148). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100–140° entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tob.* No. 178, 270, 271, 272; KALLE & Co., D. R. P. 162180; C. 1905 II, 865. Verwendung zur Darstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483.**

**7-Anilino-naphthalin-disulfonsäure-(1,3), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8)**  $C_{15}H_{13}O_6NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . B. Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) (s. o.) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100–140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). — Leicht löslich in Wasser (B. & Co.). — Reagiert in salzsaurem Lösung mit Natriumnitrit unter Bildung eines Nitrosamins, das sich rasch in N-[4-Nitroso-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) (s. u.) umlagert (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205414; C. 1909 I, 599). — Natriumsalz: Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

**7-p-Toluidino-naphthalin-disulfonsäure-(1,3), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8)**  $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . B. Durch 15-stdg. Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6,8) (Bd. XI, S. 290) mit 33%iger Natriumdisulfitlösung und p-Toluidin (BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012; *J. pr.* [2] 71, 433, 451). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 100–140° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). — Krystalle. Sehr leicht löslich (B., St.). — Natriumsalz. Krystallpulver. Leicht löslich in Wasser (B. & Co.).

**7-[4-Oxy-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1,3), N-[4-Oxy-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8)**  $C_{16}H_{13}O_7NS_2 = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . B. Durch 24-stdg. Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6,8) (Bd. XI, S. 290) mit Natriumdisulfitlösung und 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 265). —  $NaC_{16}H_{11}O_7NS_2$ . Weißgelbe Nadelchen (aus heißer konzentrierter Salzsäure). Sehr leicht löslich in Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser.

**Chinon-[6,8-disulfo-naphthyl-(2)-imid]-oxim bzw. 7-[4-Nitroso-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1,3), N-[4-Nitroso-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8)**  $C_{15}H_{11}O_7N_2S_2$ , Formel I bzw. II. B. Durch Einw. von Natriumnitrit und Salzsäure auf N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) bei 30–40° (Bad. Anilin- u. Sodaf.,



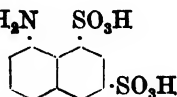
D. R. P. 205414; C. 1909 I, 599). — Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in Wasser mit braun-gelber Farbe, unlöslich in Alkohol und Äther. — Geht durch Reduktion in N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) (S. 785) über.

Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

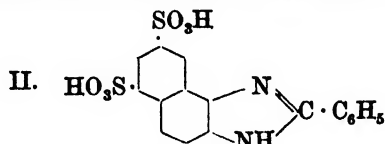
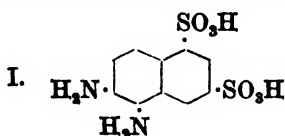
**7-[4-Amino-anilino]-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N-[4-Amino-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8)**  $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . B. Durch 15-stdg. Kochen von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) und p-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 61) mit Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 265). Durch Reduktion von N-[4-Nitroso-phenyl]-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 205414; *C.* 1909 I, 599). —  $NaC_{16}H_{13}O_6N_2S_2$ . Krystalle (aus verd. Salzsäure) (B., S.).

**[6.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-sulfamidsäure**  $C_{10}H_6O_6NS_2 = HO_2S \cdot NH \cdot C_{10}H_5(SO_3H)_2$ . B. Bei 10—15-stdg. Erwärmen von 1 Tl. des sauren Kaliumsalzes der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) auf 80—90° (DRESSEL, KOTHE, *B.* 27, 2152). — Die freie Säure ist sehr zersetzlich; schon beim Erwärmen der Salze mit verdünnter Salzsäure erfolgt Spaltung in Schwefelsäure und Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8). Beständiger gegen Alkalien. Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 120—130° entsteht Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800). —  $K_2C_{10}H_5O_6NS_2 + H_2O$ . Orangerote Nadeln. —  $Ba_2(C_{10}H_5O_6NS_2)_2 + 10H_2O$ . Orangegelbe Nadelchen. Schwer löslich.

**8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8)**  $C_{10}H_6O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) durch Sulfurieren von N-Acetyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 754) mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) bei gewöhnlicher Temperatur und Abspalten der Acetylgruppe durch Verdünnen mit Eis und Kochen der verd. Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 75084, 80853; *Frdl.* 3, 430; 4, 555). Durch 4—6-stdg. Kochen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) (S. 800) mit 75%iger Schwefelsäure (KALLE & Co., D. R. P. 83146; *Frdl.* 4, 529). — Verdünnte Lösungen der Salze fluorescieren grün (B. & Co., D. R. P. 75084, 80853). — Durch Erhitzen mit Kalilauge auf 180—200° entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) (B. & Co., D. R. P. 80853). Durch Austausch der Amino-Gruppe gegen Wasserstoff erhält man Naphthalin-disulfonsäure-(1.3) (Bd. XI, S. 211) (B. & Co., D. R. P. 75084). —  $NaC_{10}H_5O_6NS_2$  (bei 180—190°). Nadeln. Sehr leicht löslich in warmem Wasser (B. & Co., D. R. P. 75084). — Neutrales Natriumsalz. Sehr leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 75084).

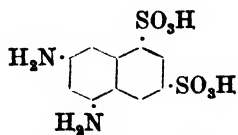


**5.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(5.7)**  $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ , Formel I. B. Durch Kupplung von p-Diazobenzolsulfonsäure (Syst. No. 2202) mit Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) und Reduktion der ent-

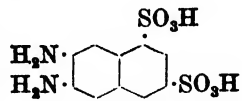


standenen Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 167139; *C.* 1906 I, 797). — Gibt bei der Kondensation mit Benzaldehyd (Bd. VII, S. 174) die Phenyl-naphthimidazolsulfonsäure der Formel II (Syst. No. 3707) (A.-G. f. A., D. R. P. 181178; *C.* 1907 I, 1084).

**5.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(5.7)**  $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotieren der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802), Verkochen der Diazoverbindung (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 4, 580) und Erhitzen der entstandenen Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) mit Ammoniak und Salmiak auf 160—180° (KALLE & Co., D. R. P. 90906; *Frdl.* 4, 600). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich (K. & Co., D. R. P. 90906). Die neutralen Lösungen derselben werden von Ferrichlorid gelbrot, von Chlorkalk braunrot gefärbt (K. & Co., D. R. P. 90906). — Liefert beim Erhitzen mit 60%iger Natronlauge auf 210° 5.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 833) (K. & Co., D. R. P. 92239; *Frdl.* 4, 608).



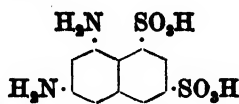
**6.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(2.3)-disulfonsäure-(5.7)**  $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 3-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 852) mit 30%igem Ammoniak unter Druck auf 185° bis 190° (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 86448; *Frdl.* 4, 606). — Nadeln. Schwer löslich





in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser. Die Alkalisalze sind leicht löslich in kaltem Wasser. Die wäsr. Lösung der freien Säure zeigt blaue, die der Alkalisalze eine violettblaue Fluorescenz. Mit Chlorkalklösung entsteht gelbbraune Färbung. Beim Erhitzen mit Ätzkali auf 190–200° entsteht 6.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 833).

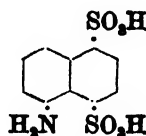
**6.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8)**  $C_{10}H_8O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XI, S. 280) oder der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801) mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 160–180° (KALLÉ & Co., D. R. P. 90905; *Frdl.* 4, 599). — Blättchen. Wenig löslich in kaltem Wasser. Die wäsr. Lösung fluoresciert grün und wird von Ferrichlorid tiefgrün, von Kaliumdichromat blaurot, von Chlorkalk weinrot, von salpetriger Säure braun gefärbt.



**6.8-Dianilino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3), N,N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8)**  $C_{22}H_{16}O_6N_2S_2 = (C_6H_5 \cdot NH)_2C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . *B.* Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150–170° (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* 3, 501). — In kaltem Wasser schwer löslich mit gelber Farbe (B. & Co., D. R. P. 75296). — Gibt mit p-Nitroso-diäthylanilin-hydrochlorid (Bd. XII, S. 684) bei Gegenwart von Natriumacetat einen blavioletten Azinfarbstoff (B. & Co., D. R. P. 78497; *Frdl.* 4, 427). Weitere Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 206646; C. 1909 I, 1059).

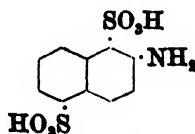
**2. Aminoderivat der Naphthalin-disulfonsäure-(1.4)**  $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 212). Vgl. auch No. 9, S. 793.

**5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.4), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8)**  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.4) (Bd. XI, S. 212) (BAYER & Co., D. R. P. 70857; *Frdl.* 3, 426; GÄTTERMAN, B. 32, 1156). — Sehr wenig lösliche Nadelchen; die alkal. Lösung ist intensiv grüngelb (B. & Co., D. R. P. 70857). Wird von Natriumamalgam in Gegenwart von schwefliger Säure in  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) übergeführt (G.). Gibt durch Erhitzen mit Alkalien auf 150–170° die 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (B. & Co., D. R. P. 75055; *Frdl.* 3, 452). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 250° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (B. & Co., D. R. P. 77285; *Frdl.* 4, 548). —  $NaC_{10}H_6O_6NS_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Würfel (aus sehr verd. Salzsäure). Schwer löslich in kaltem Wasser (G.).



**3. Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.5)**  $C_{10}H_7O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 212). Vgl. auch No. 9, S. 793.

**2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5)**  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der als Hauptprodukt entstehenden Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) beim Behandeln von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) unterhalb 20° (ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 62, 163). Durch Sulfurieren von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(1) (S. 738) mit 4 Tln. kalter rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) (A., W., *Chem. N.* 73, 55). — Gibt eine Diazoverbindung, die bei Behandlung mit Soda (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 145906; C. 1903 II, 1099), zweckmäßig in Gegenwart von Oxydationsmitteln, wie Wasserstoffsuperoxyd (B. A. S. F., D. R. P. 162009; C. 1905 II, 730) 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) liefert. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 139909; C. 1903 I, 798.



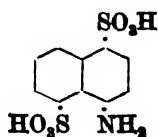
**3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.6),  $\beta$ -Naphthylamindisulfonsäure**  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 213) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 65997; *Frdl.* 3, 444; FRIEDLÄNDER, A. FISCHER, C. 1899 I, 289). — Prismen. Löst sich in Natronlauge mit tiefblauer Fluorescenz (C. & Co., D. R. P. 65997). Schwer löslich in mäßig konzentrierter Schwefelsäure (Fr., A. Fr.). — Wird von Natriumamalgam in  $\beta$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1265) und Schwefeldioxyd zerlegt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3032). Durch Erhitzen mit Wasser oder 10%iger Schwefelsäure auf 170–185° unter Druck entsteht Naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 282) (KALLÉ & Co., D. R. P. 78603; *Frdl.* 4, 535). Durch Verschmelzen mit Kali bei etwa 215° entsteht 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* 4, 586). Beim Erhitzen mit Schwefelnatrium entsteht ein olivbrauner Schwefelfarbstoff



Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

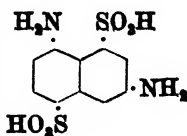
(Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 190695; *C.* 1907 II, 2011). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 163321; *C.* 1905 II, 1143. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Alkohol, leicht in heißem Wasser (Fr., A. Fr.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}_2)_2$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (Fr., A. Fr.).

**4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)**, Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8),  $\alpha$ -Naphthylamin-disulfonsäure S,  $\alpha$ -Naphthylamin- $\beta$ -disulfonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 752) mit rauchender Schwefelsäure (10%  $\text{SO}_3$ ) (SCHÖLLKOFF, D. R. P. 40571; *Frdl.* 1, 394). Man behandelt Naphthalin (Bd. V, S. 531) mit rauchender Schwefelsäure (23%  $\text{SO}_3$ ) unter Kühlung, nitriert die gebildeten Naphthalin-disulfonsäuren-(1.5) und -(1.6) (Bd. XI, S. 212, 213) und reduziert die Nitrosäuren; die hierbei erhaltenen Naphthylamin-(1)-disulfonsäuren-(4.8) und -(3.8) bindet man an Natron und engt die Lösung bis zur Krystallisation ein, wobei das Salz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) auskrystallisiert; das Filtrat scheidet nach Zusatz von Salzsäure das saure Natriumsalz der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) ab (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 45776; *Frdl.* 2, 253). Eine weitere Bildung s. im Artikel Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785). — Die Lösung der Salze fluoresciert grün (BAYER & Co., D. R. P. 75084; *Frdl.* 3, 429). Liefert beim Erhitzen mit konz. Natronlauge auf 250° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (B. & Co., D. R. P. 71836; *Frdl.* 3, 449), bei 200° jedoch 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) (B. & Co., D. R. P. 75317; *Frdl.* 3, 450; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 63074; *Frdl.* 3, 686). Liefert mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure eine Diazoverbindung, die beim Verkothen in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XI, S. 279) übergeht (SCH.). Läßt sich auch durch Kochen mit Natriumdisulfitlösung und Einw. von Alkalilauge auf das Reaktionsprodukt in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) überführen (BUCHERER, *J. pr.* [2] 69, 80; 70, 347). Gibt beim Erwärmen mit Benzylchlorid und Sodalösung N-Benzyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (s. u.) (BU., SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 258). Beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder von salzsaurem Anilin entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 753) (A.-G. f. A., D. R. P. 158923; *C.* 1905 I, 909). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 43125; *Frdl.* 2, 378. — Saures Natriumsalz. Sehr wenig löslich (BAYER & Co., D. R. P. 75084). —  $\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (BERNTSEN, *B.* 23, 3090 Anm. 2).



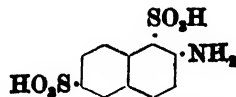
**4-Benzylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)**, N-Benzyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8)  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{NS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})_2$ . *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (s. o.) und Benzylchlorid (Bd. V, S. 292) beim Erwärmen mit Sodalösung (BUCHERER, SEYDE, *J. pr.* [2] 75, 258, 261). — Nicht rein erhalten. Gibt beim Kochen mit überschüssiger Disulfitlösung Benzylamin (Bd. XII, S. 1013). —  $\text{NaC}_{17}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{NS}_2$ . Nadelchen.

**3.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.5)**, Naphthylendiamin-(1.6)-disulfonsäure-(4.8)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 213) (KALLE & Co., D. R. P. 72665; *Frdl.* 3, 481; vgl. FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* 29, 1980, 2574). — Schwer löslich in Wasser; die Lösung fluoresciert blaugrün; gibt mit Eisenchlorid kirschrote Färbung; liefert mit salpetriger Säure eine schwer lösliche gelbe Tetrazoverbindung (K. & Co., D. R. P. 72665; Priv.-Mitt.).

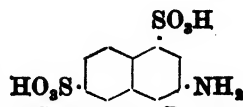


**4. Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6)**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{S}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_6(\text{SO}_3\text{H})_2$  (Bd. XI, S. 213). Vgl. auch No. 9, S. 793.

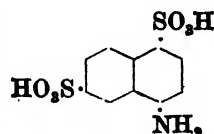
**2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)**, Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.6)  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht als Hauptprodukt neben geringen Mengen Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784), wenn Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 760) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_3$ ) 16 bis 20 Stunden unterhalb 20° verrührt wird (ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 62, 164; vgl. FORSLING, *B.* 21, 3495). — Nadelchen. Äußerst leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (F.). Die verdünnte wässrige Lösung fluoresciert schwach blau (F.). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148882; *C.* 1904 I, 619. —  $\text{NH}_4\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}_2$  (F.). —  $(\text{NH}_4)_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Rote Prismen (aus Wasser) (F.). —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  (F.). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$  (F.). —  $\text{K}_2\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Krystalle (F.).



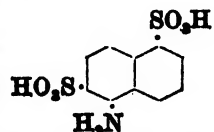
**3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.7)**  $C_{10}H_8O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) durch Nitrieren der Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 213) und Reduzieren der hierbei entstehenden 3- und 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (SCHULTZ, B. 23, 77; ARMSTRONG, WYNNE, Chem. N. 63, 124). Neben den Naphthylamin-(2)-disulfonsäuren-(1.7) und -(5.7) (S. 790 bzw. S. 783), beim Behandeln von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) mit 4 Tln. rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* 4, 541; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 1194; vgl. A., W., Chem. N. 62, 164). — Die verdünnten Salzlösungen der Säure fluorescieren stark blau (D., K.). Liefert beim Verschmelzen mit Alkalien 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 836) (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7978 [1894]; D. R. P. 84991; *Frdl.* 4, 593, 927). —  $NaC_{10}H_7O_6NS_2 + H_2O$ . Nadeln (aus siedendem Wasser) (D., K.). — Neutrales Bariumsalz. Prismen (aus siedendem Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser (D., K.).



**4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7), Dahlsche  $\alpha$ -Naphthylamin-disulfonsäure III**  $C_{10}H_8O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790), beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf 120° (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* 1, 407; ERDMANN, A. 275, 220). Entsteht zu ca. 70%, neben ca. 30% Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6), wenn man 100 Tle. Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) in rauchende Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) unterhalb 30° einträgt und die Mischung 2—3 Tage stehen läßt (D. & Co., D. R. P. 41957; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, Chem. N. 61, 94). Man erwärmt 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit Sulfiten auf 70—90°, indem man starkes Alkalischwerden der Lösung durch schrittweise Neutralisation verhindert, und zerlegt die entstandenen N-Sulfonsäuren der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) und Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 800) durch längere Einw. von Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur (Höchster Farbwerke, D. R. P. 215338; C. 1909 II, 1710)<sup>1</sup>. — Rosettenförmig angeordnete oder verfilzte Nadeln (aus Wasser). 100 Tle. Wasser von 20° lösen 0,7%, von 100° 5% der Säure; unlöslich in 85%igem Alkohol (D. & Co., D. R. P. 41957). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) als Maß der Affinität: VELEY, Soc. 91, 173. — Gibt beim Erwärmen mit Benzylchlorid und Sodalösung die (nicht rein erhaltene) N-Benzyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7), welche beim Verkochen mit Natriumdisulfitlösung Benzylamin (Bd. XII, S. 1013) abspaltet (BUCHERER, SEYDE, J. pr. [2] 75, 258, 261). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) überführen (D. & Co., D. R. P. 41957). Gibt beim Erhitzen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder von salzsaurem Anilin N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 765) (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 159353; C. 1905 I, 975). Kondensation der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) mit 4.4'-Bisdimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) und Überführung des Kondensationsproduktes in einen Diphenylnaphthylmethanfarbstoff: BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* 5, 202. Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 42440; *Frdl.* 1, 410; POIRRIER, ROSENSTIEHL, D. R. P. 52616; *Frdl.* 2, 322; Schultz, Tab. No. 54, 267, 268, 269. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure: VAUBEL, Ch. Z. 17, 1265; Fr. 33, 92. —  $K_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Krystalle (aus heißem Wasser). Ziemlich schwer löslich in Wasser (E.). — Calciumsalz. 1 l siedender Methylalkohol löst 12,4 g Salz; auch in Wasser ziemlich schwer löslich (E.).



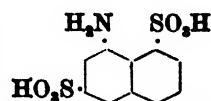
**5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5)**  $C_{10}H_8O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) oder mit Chlorsulfonsäure (LANDSHOFF & MEYER, D. R. P. 56563; *Frdl.* 2, 235, 269). — Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Mineralsäuren (L. & M.). Die verd. Lösung der Säure wie auch ihrer Salze fluoresciert blaugrün (L. & M.). Die Alkalisalze sind schwer löslich (L. & M.). — Beim Erhitzen mit wasserhaltiger Schwefelsäure auf 160° entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) (L. & M.). Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) läßt sich durch folgeweise Diazotierung, Behandlung mit xanthogensaurem Kalium, Verseifung des entstandenen Produktes und Oxydation des Verseifungsproduktes mit Kaliumpermanganat in Naphthalin-trisulfonsäure-(1.2.5) (Bd. XI, S. 228) überführen (BAYER & Co., D. R. P.



<sup>1</sup>) Vgl. hierzu die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUCHERER, BARSON, J. pr. [2] 111 [1925], 313.

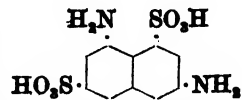
70296; *Frdl.* 3, 420). In der Diazoverbindung aus der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.5) wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Einw. von Alkaliacetat oder -carbonat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; C. 1904 II, 1675; 1905 I, 481, 1678).

**8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8),  $\alpha$ -Naphthylamin- $\alpha$ -disulfonsäure**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Man nitiert Naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 213) und reduziert die [neben 3-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (SCHULTZ, B. 23, 77)] entstandene 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) mit Eisenfeile oder Zinkstaub (EWER & PICK, D. R. P. 52724; *Frdl.* 2, 255; BERNTHSEN, B. 22, 3328; vgl. ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 63, 124; vgl. auch den Artikel Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8), S. 787). — Krystallwasserhaltige Schuppen; außerordentlich leicht löslich in heißem Wasser (BE.). — Wird von Natriumamalgam in alkal. Lösung in Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 757) übergeführt (FRIEDLÄNDER, LUCHT, B. 26, 3032). Beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit Wasser im geschlossenen Gefäß auf 180° entsteht Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278) (Höchster Farbw., D. R. P. 71494; *Frdl.* 3, 423). Beim Erhitzen der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit verd. Säuren unter Druck oder mit 75%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler entsteht Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (KALLE & Co., D. R. P. 64979; *Frdl.* 3, 425). Bei der Destillation mit Kalk entsteht  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 45776; *Frdl.* 2, 253). Gibt beim Erhitzen mit äthylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge auf 150—170° unter Druck N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* 4, 597). Geht beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 150—170° in N,N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) (S. 756) über (B. & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* 3, 500). Durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit schwefelsäurehaltigem Wasser erhält man das Sulton der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Syst. No. 2906), das bei Behandlung mit Kalk in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) übergeht (BE.; vgl. A.-G. f. A., D. R. P. 45776; E. & P.; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 55094; *Frdl.* 2, 257). Verwendung der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) zur Herstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 46953; *Frdl.* 2, 380; B. & Co., D. R. P. 156004; C. 1904 II, 1559. — Quantitative Bestimmung von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mittels Methylenblaus: VAUBEL, BARTELT, C. 1906 I, 598. —  $NaC_{10}H_6O_2NS_2 + 2H_2O$ . Nadeln. Löst sich in ca. 30 Tln. kalten Wassers (BE.). —  $Na_2C_{10}H_7O_2NS_2 + 6H_2O$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (BE.). —  $Ba(C_{10}H_6O_2NS_2)_2 + 5H_2O$ . Nadelchen. Wenig löslich in kaltem Wasser (BE.). —  $BaC_{10}H_7O_2NS_2$ . Krystallisiert mit 3  $H_2O$  in Form von Nadeln, die meist zu Warzen vereinigt sind, oder mit 4  $H_2O$  in Nadeln (BE.). Leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem (BE.).



**8-Äthylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), N-Äthyl-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8)**  $C_{14}H_{11}O_2NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . **B.** Durch 6—8-stdg. Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) mit äthylschwefelsaurem Natrium und Natronlauge auf 150—170° im Autoklaven (BAYER & Co., D. R. P. 78854; *Frdl.* 4, 597). — Nadeln. Leicht löslich in warmem Wasser. — Liefert bei 5—6-stdg. Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160—170° die N<sup>1</sup>-Äthyl-N<sup>3</sup>-phenyl-naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(8) (S. 756).

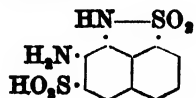
**3.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylendiamin-(1.6)-disulfonsäure-(3.8)**  $C_{10}H_7O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Reduktion von 3.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 215) (FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, B. 29, 1980, 2574; KALLE & Co., Priv.-Mitteilung). — Färbt sich mit Eisenchlorid vorübergehend rotbraun; das saure Natriumsalz zeigt schwach bläuliche Fluoreszenz; liefert mit salpetriger Säure eine leicht lösliche Tetrazoverbindung (K. & Co., Priv.-Mitteilung).



**7.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6), Naphthylendiamin-(1.2)-disulfonsäure-(3.8)**  $C_{10}H_7O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Man kuppelt Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (s. o.) mit Diazobenzol und reduziert das Kuppelungsprodukt mit Zinnchlorür und Salzsäure (BERNTHSEN, B. 23, 3095). —  $NaC_{10}H_6O_2N_2S_2 + 3H_2O$ . Nadeln.



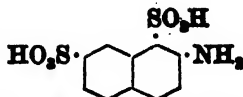
**Sultam der 7.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.6)**  $C_{10}H_6O_2N_2S_2$  (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 4390.



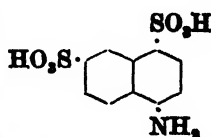
Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

5. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure* - (1.7)  $C_{10}H_8O_6S_2 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 9, S. 793.

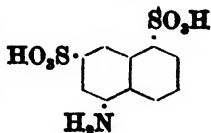
2-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.7)  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben den Naphthylamin-(2)-disulfonsäuren-(4.7) und -(5.7) (S. 788 bzw. 783) bei allmählichem Eintragen von 1 Tl. Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763) in 4 Tle. eiskalte rauchende Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) (BAYER & Co., D. R. P. 79243; *Frdl.* 4, 541; DRESSER, KOTHE, B. 27, 1194; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 62, 164). — Die Lösungen der Salze fluorescieren violettblau (D., K.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 148882; C. 1904 I, 619). — Saures Kaliumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser (D., K.). —  $K_2C_{10}H_7O_6NS_2 + 3H_2O$ . Kristalle (D., K.).



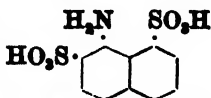
4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6), Dahlsche  $\alpha$ -Naphthylamin-disulfonsäure II  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) beim Erhitzen von  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf 120° (DAHL & Co., D. R. P. 41957; *Frdl.* 1, 407; ERDMANN, A. 275, 218). Entsteht neben viel Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) bei mehrtägiger Einw. von rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 739) unterhalb 30° (D. & Co., D. R. P. 41957; vgl. ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 62, 162). — Nadeln. Löslich zu 17% in Wasser bei 20°, sehr leicht löslich in heißem Wasser, leicht löslich in heißem 85%igem Alkohol (D. & Co., D. R. P. 41957). Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (D. & Co., D. R. P. 41957). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 172. — Gibt beim Verschmelzen mit Ätznatron bei 180–200° 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 850) (D. & Co., D. R. P. 68232; *Frdl.* 3, 478). Liefert beim Verschmelzen mit Alkali bei 200–220° 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) (D. & Co., D. R. P. 57114; *Frdl.* 2, 274, 563; A. WINTER, Zusammenstellung der Patente auf dem Gebiete der organischen Chemie, Bd. I [Gießen 1908], S. 895). Läßt sich durch Diazotieren und Verkochen der Diazoverbindung mit Wasser in Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278) überführen (D. & Co., D. R. P. 41957). Beim Erhitzen mit Anilin mit oder ohne Zusatz von Benzoesäure oder von salzsaurem Anilin entsteht N-Phenyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 760) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 159353; C. 1905 I, 975). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schulz*, *Tab.* No. 54, 268, 269; zur Herstellung von Oxazinfarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80532; *Frdl.* 4, 483. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. —  $CaC_{10}H_7O_6NS_2 + 5H_2O$  (E.). Nadeln. In Wasser leicht löslich, in absol. Alkohol unlöslich (D. & Co., D. R. P. 41957).



5-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.5)  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Sulfurierung von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 757) mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei höchstens 20° (ARMSTRONG, WYNNE, *Chem. N.* 73, 55). —  $KC_{10}H_6O_6NS_2 + 2H_2O$ . Nadeln.



8-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(1.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.8)  $C_{10}H_7O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 15-stdg. Erhitzen des Sultams der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) (Syst. No. 4333), das durch Erwärmen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) mit rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) bei 80–90° entsteht (BAYER & Co., D. R. P. 79566, 80668; *Frdl.* 4, 530, 561; DRESSER, KOTHE, B. 27, 2139), mit 40%iger Schwefelsäure auf 112–114° (CASSILLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* 4, 558). — Verfilzte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser; die alkal. Lösungen fluorescieren grün (C. & Co.). — Liefert beim Erhitzen mit Alkalien auf 170–220° 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 837) (C. & Co.).



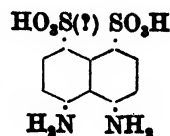
6. *Aminoderivat der Naphthalin-disulfonsäure* - (1.8)  $C_{10}H_8O_6S_3 = C_{10}H_6(SO_3H)_2$  (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 9, S. 793.

4,5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure - (1.8 ?) <sup>1)</sup>, Naphthylendiamin - (1.8)-disulfonsäure - (4.5 ?) <sup>1)</sup>, Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure L  $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2$ .

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. die nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienene Arbeit von BUCHHEER, BARSON, *J. pr.* [3] 111, 824, 836.



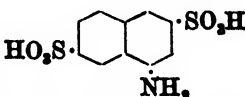
s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) durch Erwärmen mit rauchender Schwefelsäure (60%  $\text{SO}_3$ ) auf 70–80° (CASSELLA & Co., D. R. P. 72584; *Frdl.* 3, 472). — Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Durch Erhitzen mit verd. Mineralsäure entsteht die entsprechende Aminonaphtholdisulfonsäure (S. 843) (C. & Co., D. R. P. 73048; *Frdl.* 3, 473).



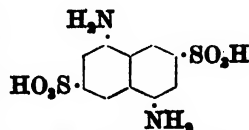
7. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure* - (2.6)  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})_2$  (Bd. XI, S. 215). Vgl. auch No. 9, S. 769.

3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7),  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -disulfonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2 = \text{HO}_2\text{S} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_6\text{NS} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 289) mit 25%igem Ammoniak auf ca. 200° (CASSELLA & Co., D. R. P. 46711; *Frdl.* 2, 381). Beim Kochen von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (S. 801) mit verd. Salzsäure (DRESSER, KOTHE, B. 27, 1199). — Leicht löslich in heißem Wasser, schwerer in kaltem (C. & Co.). Die verd. Lösungen der Salze fluorescieren blau (D., K.). — Rauchende Schwefelsäure erzeugt bei ca. 80° Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7), während bei ca. 130° die Naphthylamin-(2)-trisulfonsäuren-(3.5.7) und -(3.6.7) (beide auf S. 802) und die Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 803) entstehen (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 542; D., K.). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: C. & Co. — Saures Natriumsalz. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 2 Tle. und bei Siedehitze 8 Tle. Salz (D., K.).

4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.7),  $\alpha$ -Naphthylamin-disulfonsäure B  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_6\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln einer siedenden Lösung des Ammoniumsalzes der 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 216) mit Schwefelammonium (ALÉN, *Öf. Sv.* 1883, No. 8, S. 25; B. 17 Ref., 437). Man nitriert Naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 215) mit Salpeterschwefelsäure oder mit Nitrat und Schwefelsäure, trägt die Reaktionsmasse in Wasser ein und reduziert die entstandene 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) mit Eisenfeilspänen (FRUMD, D. R. P. 27346; *Frdl.* 1, 431; TÄUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 18). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (A.). Die Lösungen der Säure und ihrer Salze fluorescieren blau (A.). — Beim Behandeln mit Natriumamalgam wird  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) gebildet (A.). Die sauren Salze geben beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 180° Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278) (CASSELLA & Co., Patentanmeldung C. 5069 [1892]; *Frdl.* 4, 518). Beim Erhitzen mit Natronlauge im Autoklaven auf 200–210° entsteht 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 848) und ein in Wasser leicht lösliches Isomeres (C. & Co., D. R. P. 57007, 58352; *Frdl.* 3, 545, 671). Beim Erhitzen mit Salmiak und Ammoniak im Autoklaven auf 160–180° entsteht Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(7) (S. 769) (KALLÉ & Co., D. R. P. 89061; *Frdl.* 4, 598). —  $\text{NH}_4\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{NS}_2$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (A.). —  $\text{KC}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{NS}_2$ . Nadeln. Ziemlich löslich in heißem Wasser (A.). —  $\text{CaC}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{NS}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in heißem (A.). —  $\text{BaC}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{NS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (A.). —  $\text{PbC}_{10}\text{H}_6\text{O}_6\text{NS}_2$ . Tafeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem, nicht leichter in heißem Wasser (A.).



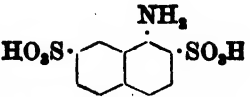
4.8-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.6), Naphthylendiamin-(1.5)-disulfonsäure-(3.7), Diamino- $\beta$ -naphthalin-disulfonsäure  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 4.8-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 216) mit Eisen und wenig Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 61174; *Frdl.* 3, 483). — Kryställchen. Fast unlöslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 61174). — Durch Verschmelzen mit Alkali bei 200–240° entsteht 4.8-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (S. 848) (C. & Co., D. R. P. 91000; *Frdl.* 4, 608). — Findet Verwendung zur Herstellung des Azofarbstoffs Diamingoldgelb (Schultz, *Tab.* No. 431). Über Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner: Schultz, *Tab.* No. 432; C. & Co., D. R. P. 62075, 68171, 78967; *Frdl.* 3, 726, 785, 1009. — Natriumsalz. Nadeln. Löslich in 21 Tln. kalten Wassers (C. & Co., D. R. P. 61174).



8. *Aminoderivate der Naphthalin-disulfonsäure* - (2.7)  $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_6\text{S}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{SO}_3\text{H})_2$  (Bd. XI, S. 216). Vgl. auch No. 9, S. 793.

Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

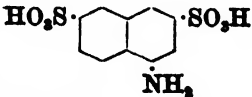


**1-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.**  Durch Erhitzen der Salze der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) (S. 800) mit Wasser unter Druck (KALLÉ & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* 3, 431). — Nadeln. Die wäbr. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blaugrün (K. & Co.). Wird beim Erhitzen mit Wasser unter Druck oder mit 80%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler in Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 765) übergeführt (K. & Co.). Verwendung zur Herstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 76073; *Frdl.* 4, 209. — Quantitative Bestimmung durch Titration mit Kaliumbromid und Kaliumbromat in Gegenwart von verd. Schwefelsäure: VAUBEL, *Ch. Z.* 17, 1265; *Fr.* 33, 92. — Natriumsalz. Prismen (aus verd. Alkohol). Wird durch Kochsalz nicht gefällt (K. & Co.). — Bariumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in heißem Wasser (K. & Co.).

**3-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6),  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -disulfonsäure,  $\beta$ -Naphthylamindisulfonsäure R, „Amido-R-Säure“**  $C_{10}H_7O_2NS_2 = HO_2S \cdot \text{Naphthalene} \cdot SO_3H$ . **B.** Durch Erhitzen von Alkalisalzen der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) im Ammoniakstrom auf 200—250° (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416; *B.* 16, 1932). — Platten oder amorphes Pulver. Die Lösungen zeigen violettblaue Fluorescenz (VILEY, *Soc.* 91, 174). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) als Maß der Affinität: VILEY. — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali bei 230—250° 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) (Höchstes Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* 2, 284). Durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung zur Hydrazinverbindung und Kochen dieser mit Kupfersulfat entsteht Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) (PRITZINGER, DUISBERG, *B.* 22, 398). Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) liefert beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100—140° N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.) (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 120, 314, 315, 316, 332, 358, 359, 369, 370, 373; vgl. ferner: *B. & Co.*, D. R. P. 196988; *C.* 1908 I, 1506.

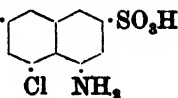
**3-Anilino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{15}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . **B.** Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 70349; *Frdl.* 3, 514). — Löslich in Wasser; schwerer löslich in verd. Säure. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**3-p-Toluidino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), N-p-Tolyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{11}H_{11}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(SO_3H)_2$ . **B.** Aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) durch Erhitzen mit p-Toluidin und salzsaurem p-Toluidin auf 100—140° (BAYER & Co., D. R. P. 71158; *Frdl.* 3, 516). — Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

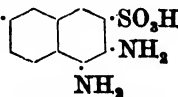
**4-Amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.**  Man nitriert Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) mit Salpeterschwefelsäure oder mit Nitrat und Schwefelsäure, trägt die Reaktionsmasse in Wasser ein und reduziert mit Eisenfeilspänen (FREUND, D. R. P. 27346; *Frdl.* 1, 431; TAUBER, NORMAN, Die Derivate des Naphthalins [Berlin 1896], S. 18; vgl. FRIEDLÄNDER, TAUSSIG, *B.* 30, 1462). Beim Behandeln von 4-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 217) mit Schwefelammonium (ALÉN, *Öf. Sv.* 1883, No. 8, S. 7; *B.* 17 Ref., 436). — Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Benzol (AL.). — Liefert mit Natriumamalgam  $\alpha$ -Naphthylamin (Bd. XII, S. 1212) (AL.). Die sauren Salze geben beim Erhitzen mit Wasser unter Druck auf ca. 180° Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277) (CASSELLA & Co., Patentanmeldung C. 4375 [1892]; *Frdl.* 4, 518; *Fr.*, *TAV.*, *B.* 30, 1462). Durch Verschmelzen mit Alkali entstehen nebeneinander 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) und 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 850) (C. & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* 4, 572). Findet Verwendung zur Herstellung der Azofarbstoffe Naphthylamin-schwarz D (C. & Co., D. R. P. 50907; *Frdl.* 3, 316; *Schultz, Tab.* No. 266) und Anthracit-schwarz (C. & Co., D. R. P. 61202; *Frdl.* 3, 549; *Schultz, Tab.* No. 267). —  $NH_2C_{10}H_6O_2NS_2 + 2H_2O(?)$  Nadeln (AL.). —  $NaC_{10}H_6O_2NS_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 71, 254). —  $KC_{10}H_6O_2NS_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (AL.). —  $CaC_{10}H_6O_2NS_2 + 5H_2O$ . Schuppen oder Tafeln. Sehr leicht löslich in Wasser (AL.). —  $BaC_{10}H_6O_2NS_2 + 4H_2O$ . Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (AL.). —  $PbC_{10}H_6O_2NS_2 + 4H_2O(?)$ . Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser (AL.).

Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

**5-Chlor-4-amino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), 8-Chlor-naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_7O_2NClS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.), gelöst in Natronlauge mit Natriumnitrit und Salzsäure und erwärmt das entstandene Azimid  $(HO_2S)_2C_{10}H_4 \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} N$  (Syst. No. 3947) mit Salzsäure (D: 1,16) und Kupferpaste auf 30° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 147852; C. 1904 I, 132). — Nadeln. Gibt beim Verschmelzen mit Ätzkali 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840), beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck 8-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277).

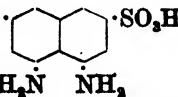


**3.4-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylendiamin-(2.7)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man kuppelt Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.6) (S. 792) mit Diazobenzol und spaltet die entstandene Azoverbindung durch Reduktion mit salzsaurem Zinnchlorür (WITT, B. 21, 3487). —  $NaC_{10}H_7O_2N_2S_2$ . Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in siedendem Wasser. Die Lösung in reinem Wasser fluoresciert grün; Eisenchlorid färbt sie tief smaragdgrün.



**3.6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylendiamin-(2.7)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2 = \begin{smallmatrix} HO_2S \\ | \\ H_2N \end{smallmatrix} \cdot \text{Naphthalene} \cdot \begin{smallmatrix} SO_3H \\ | \\ NH_2 \end{smallmatrix}$ . *B.* Aus 2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 309) durch Einw. von Ammoniak (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 79780; *Frdl.* 4, 948). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: *Schultz*, *Tab.* No. 330; A.-G. f. A., D. R. P. 79780, 80070, 82724, 84627; *Frdl.* 4, 714, 948, 949.

**4.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6), Diamino- $\alpha$ -naphthalin-disulfonsäure**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln von 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 218) mit Schwefelammonium (ALÉN, *Öf. Sv.* 1883, No. 8, S. 17; B. 17 Ref., 437). Aus Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) durch Nitrierung und Reduktion der entstandenen Dinitroverbindung (CASSELLA & Co., D. R. P. 67062; *Frdl.* 3, 466). — Die Salzlösungen fluorescieren grün (A.). — Wird durch Erhitzen mit verd. Säuren auf 110–120° oder mit Natronlauge auf 200–210° in 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) übergeführt (C. & Co., D. R. P. 67062). Gibt beim Erhitzen mit verd. Säuren auf 150–160° (C. & Co., D. R. P. 75153; *Frdl.* 3, 466) oder mit Alkalilauge auf 260–280° (BAYER & Co., D. R. P. 69190; *Frdl.* 3, 465) 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307). Liefert beim Erhitzen mit Aceton und sehr verd. Salzsäure die Verbindung  $(HO_2S)_2C_{10}H_4 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3707) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122475; C. 1901 II, 447). Liefert mit Phthalsäure und konz. Schwefelsäure bei 140–180° einen gelben Farbstoff, der sich in Schwefelsäure mit gelblicher Farbe löst und mit Bariumchlorid ein orangefarbenes, sehr wenig lösliches Bariumsalz gibt (POLLAK, D. R. P. 122854; C. 1901 II, 448). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 63507, 64602; *Frdl.* 3, 603, 682. Überführung von Azoderivaten der Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) in solche der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6): C. & Co., D. R. P. 70031; *Frdl.* 3, 606, in Azoaziminofarbstoffe: C. & Co., D. R. P. 77425; *Frdl.* 4, 766; *Schultz*, *Tab.* No. 55, in Kondensationsprodukte mit Aceton: C. & Co., D. R. P. 121228; C. 1901 I, 1395. —  $KC_{10}H_7O_2N_2S_2 + 3H_2O$ . Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser (A.). —  $Ba(C_{10}H_7O_2N_2S_2)_2 + 6H_2O$ . Nadeln. Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser (A.).



**9. Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welchen Naphthalin-disulfonsäuren sie abzuleiten sind.**

**1.5-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x), Naphthylendiamin-(1.5)-disulfonsäure-(x.x)**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2 = (H_2N)_2C_{10}H_4(SO_3H)_2$ . *B.* Durch Kochen von 1.5-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 558) mit Natriumdisulfid- oder Ammoniumsulfid-Lösung (FISCHER & Co., D. R. P. 79577; *Frdl.* 4, 566). — Krystalle. In Wasser leicht löslich. Die Lösungen der leicht löslichen neutralen Alkalisalze fluorescieren bläulichgrün; die Lösungen der in Wasser leicht löslichen, in Kochsalzlösung schwer löslichen, sauren Salze fluorescieren nicht und werden von Eisenchlorid rötlichblau gefärbt. — Salpetrige Säure liefert eine gelbe, mäßig lösliche Tetrazoverbindung. —  $Ba(C_{10}H_7O_2N_2S_2)_2 + 10H_2O$ . Krystalle. In Wasser mäßig löslich.

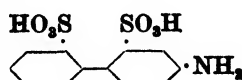
**2,6-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(x.x)**, Naphthylendiamin-(2.6)-disulfonsäure-(x.x)  $C_{10}H_{10}O_6N_2S_2 = (H_2N)_2C_{10}H_8(SO_3H)_2$ . B. Aus 2,6-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x) (Bd. XI, S. 308) durch Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 72222; *Frdl.* 3, 493; vgl. JACOBIA, A. 323, 114, 131). — Enthält  $4\frac{1}{2} H_2O$  (J.). Unlöslich in Alkohol (J.). — Gibt mit Natriumamalgam 2,6-Diamino-naphthalin (Bd. XIII, S. 208) (J.).

### c) Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_nH_{2n-14}O_6S_2$ .

#### 1. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{12}H_{10}O_6S_2$ .

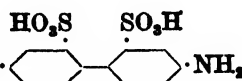
**1. Aminoderivate der Diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**  $C_{12}H_{10}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 218).

**4-Amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**  $C_{12}H_{11}O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4'-Hydrazino-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2') (Syst. No. 2083) beim Kochen mit Kupfersulfatlösung (LIMPRICHT, A. 261, 320). —  $BaC_{12}H_9O_6NS_2 + 4H_2O$ .



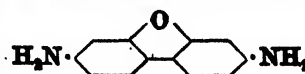
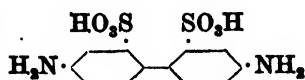
**4'-Brom-4-amino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**

$C_{12}H_9BrO_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (s. u.) mit 1 Mol.-Gew. salpetriger Br.-Säure und läßt auf das gebildete Diazoprodukt konz. Bromwasserstoffsäure einwirken (LIMPRICHT, A. 261, 318). —  $BaC_{12}H_8O_6NBrS_2 + xH_2O$ . Warzen.



**4,4'-Diamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**, Benzidin-disulfonsäure-(2.2')  $C_{12}H_{12}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel.

Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, A. 207, 314; LIMPRICHT, B. 23, 1053; A. 261, 310. — B. Aus Azoxybenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2215) mit saurer Zinnchlorürlösung (BRUNNEMANN, A. 202, 344; vgl. LIMPRICHT, B. 11, 1045). Durch Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') (Syst. No. 2152) mit saurer Zinnchlorürlösung (MAHREHOLTZ, GILBERT, A. 202, 338; vgl. LIMPRICHT, B. 11, 1047). Durch Reduktion von Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') in wäBr. Salzsäure mit schwefliger Säure bei Gegenwart von etwas Jodkalium bei Zimmertemperatur (BODENSTEIN, D. R. P. 172569; C. 1906 II, 479). Man behandelt Azobenzol-disulfonsäure-(3.3') mit alkal. Reduktionsmitteln z. B. mit Zinkstaub und Natronlauge bis zur Entfärbung und trägt dann in überschüssige Salzsäure ein (M., G., A. 202, 337; LI., A. 261, 311). — Darst. Man erwärmt das Kaliumsalz oder das Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit überschüssiger Natronlauge auf dem Wasserbade, setzt solange Zinkstaub hinzu, bis die anfangs tiefgelbe Flüssigkeit wieder farblos geworden ist, und trägt die so erhaltene Lösung von hydrazobenzoldisulfonsaurem Salz möglichst rasch in überschüssige Salzsäure ein (LIMPRICHT, A. 261, 311; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 43100; *Frdl.* 2, 409). Man reduziert auf elektrochemischem Wege das Natriumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) in wäBr. Lösung auf dem Wasserbade zu azobenzoldisulfonsaurem Salz und dann zu hydrazobenzoldisulfonsaurem Salz, läßt nach beendeter Reduktion die Kathodenflüssigkeit während des Stromdurchganges zu heißer verdünnter Schwefelsäure (1 Tl. konz. Schwefelsäure, 2 Tle. Wasser) fließen und kocht kurze Zeit auf (ELBS, WOHLFAHRT, J. pr. [2] 66, 560). — Prismen mit 3  $H_2O$  (M., G.). Ist bei 170° wasserfrei (M., G.). Verkohlt bei stärkerem Erhitzen, ohne zu schmelzen (BR.). 100 g der wäBr. Lösung enthalten bei 22° 0,0791 g und bei 25° 0,0819 g wasserfreie Säure (BR.). Schwer löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol und Äther (BR.). — Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* 4, 1018. Die einseitige Diazotierung der Benzidin-disulfonsäure-(2.2') wird erreicht, wenn man 10 g der Säure in 250 ccm Wasser unter Zutropfen von Natronlauge löst, eine konz. Lösung von 2 g Natriumnitrit hinzufügt und die Lösung bei 0° sehr langsam mit Schwefelsäure vermischt, die durch Verdünnen von 8 g konz. Schwefelsäure mit Wasser auf 50 ccm erhalten wird (LIMPRICHT, A. 261, 312). Die beiderseitige Diazotierung der Benzidin-disulfonsäure-(2.2') erfolgt, wenn man 25 g Benzindisulfonsäure unter Zutropfen von Natronlauge in Wasser löst, 10,2 g Natriumnitrit hinzufügt und zu der Lösung unter Eiskühlung allmählich verd. Schwefelsäure gibt, die durch Verdünnen von 30 ccm konz. Schwefelsäure mit dem 6-fachen Volumen Wasser erhalten wird (LIMPRICHT, A. 261, 321; vgl. BALMISTINE, A. 202, 351; ELBS, WOHLFAHRT, J. pr. [3] 66, 572). Benzidin-disulfonsäure-(2.2') geht beim Erhitzen mit 40%iger Natronlauge unter Druck in das Diamino-diphenylenoxyd der nebenstehenden Formel (Syst. No. 2641) über (BAYER & Co., D. R. P. 43709;



*Frdl.* 2, 410). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinfabr., D. R. P. 43100; *Frdl.* 2, 409; BAYER & Co., D. R. P. 160674, 160675, 163141, 163142, 164990; *C.* 1905 I, 1752; II, 186, 1063, 1760. —  $\text{Na}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Gelbliche Prismen (Br.). —  $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ziemlich leicht lösliche Prismen (M., G.). —  $\text{CaC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. 100 g der wäßr. Lösung enthalten bei 9° 3,886 g wasserfreies Salz (Br.). —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . An der Luft verwitternde Prismen. 100 g wäßr. Lösung enthalten bei 26° 0,9648 g wasserfreies Salz (Br.). —  $\text{PbC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser (M., G.).

Diamid  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 = [-\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NH}_2]_2$ . B. Beim Erwärmen von Hydrazobenzol-disulfonsäure-(3.3')-diamid (Syst. No. 2082) mit salzsaurem Zinnchlorür; man entfernt das Zinn durch Schwefelwasserstoff und fällt dann durch Ammoniak (LIMPRIOT, MEYER, A. 268, 137). — Nadeln und Tafeln (aus Wasser). F: 278°. Unlöslich in Äther, Chloroform und Toluol. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 + 2\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$  (über Schwefelsäure getrocknet). Prismen. F: 205°. —  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser.

Verbindung  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_4 = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{N}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}:\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{SO}_3\text{H})\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_3\text{H}$  bezw. desmotrope Form (vgl. die analoge Anilinverbindung, Bd. XII, S. 204). B. Das Hydrochlorid entsteht aus Benzidin-disulfonsäure-(2.2') und N-[2.4-Dinitro-phenyl]-pyridiniumchlorid in wäßr. Pyridin (REITZENSTEIN, ROTHSCHILD, J. pr. [2] 73, 267). —  $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{O}_{12}\text{N}_4\text{S}_4 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$ . Rote Masse (aus Wasser + Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 110°. Schmilzt oberhalb 270°.

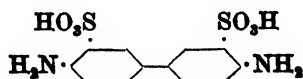
4.4'-Bis-acetamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')  $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Dinatriumsalz entsteht aus dem Natriumsalz der Benzidin-disulfonsäure-(2.2') und siedendem Essigsäureanhydrid (ELBS, WOHLFAHRT, J. pr. [2] 66, 572). —  $\text{Na}_2\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_4\text{S}_2 + 1\frac{1}{2}\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ . Nadeln (aus Alkohol durch Wasser).

x.x'-Dibrom-4.4'-diamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), x.x'-Dibrom-benzidin-disulfonsäure-(2.2')  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 = [-\text{C}_6\text{H}_3\text{Br}(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_2\text{H}]_2$ . B. Man übergießt je 5–10 g Benzidin-disulfonsäure-(2.2') mit höchstens der doppelten Menge Wasser und fügt tropfenweise Brom hinzu; man filtriert, ehe alle Säure gelöst ist, und verdunstet das Filtrat, wobei zunächst Tetrabrombenzidin-disulfonsäure (s. u.) auskrystallisiert; die Mutterlauge dieser Krystalle wird zur Trockne verdunstet, der Rückstand in Wasser gelöst, und die Dibrombenzidin-disulfonsäure mit Bleiessig gefällt (JORDAN, A. 202, 361, 367). — Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen des Silbersalzes mit Wasser auf 220° wird Silber abgeschieden und etwas AgBr gebildet. —  $\text{KC}_{12}\text{H}_7\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Ähnet dem neutralen Salze. —  $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Täfelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 3\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser. —  $\text{CaC}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, kaum löslich in Alkohol. —  $\text{PbC}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_2\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Blätter.

x.x.x'.x'-Tetrabrom-4.4'-diamino-diphenyl-disulfonsäure-(2.2'), x.x.x'.x'-Tetrabrom-benzidin-disulfonsäure-(2.2')  $\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 = [-\text{C}_6\text{HBr}_3(\text{NH}_2)\cdot\text{SO}_2\text{H}]_2$ . B. s. im vorhergehenden Artikel. — Krystallisiert aus Wasser bei rascher Abscheidung in Nadeln mit 2  $\text{H}_2\text{O}$  und beim langsamen Verdunsten in Tafeln mit 4  $\text{H}_2\text{O}$  (JORDAN, A. 202, 362). Leicht löslich in Wasser, schwerer in Alkohol und Äther (J.). Zersetzt sich bei 170° (J.). Einw. von Kaliumpermanganat auf das Kaliumsalz: RODATZ, A. 215, 221. Gibt an Natriumamalgam kein Brom ab (J.). —  $\text{NH}_4\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Krusten. Sehr schwer löslich in Alkohol (J.). —  $\text{KC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (aus heißer konzentrierter wäßriger Lösung). Kaum löslich in Alkohol (J.). —  $\text{KC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Pyramiden (bei freiwilligem Verdunsten der wäßr. Lösung). Kaum löslich in Alkohol (J.). —  $\text{K}_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Säulen (J.). —  $\text{Ag}_2\text{C}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Tafeln. Kaum löslich in Wasser (J.). —  $\text{CaC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Alkohol (J.). —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (J.). —  $\text{BaC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismen (J.). —  $\text{PbC}_{12}\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_2\text{Br}_4\text{S}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol (J.).

2. Aminoderivat der Diphenyl-disulfonsäure-(3.3')  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{S}_2 = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{C}_6\text{H}_3\cdot\text{SO}_3\text{H}$  (Bd. XI, S. 219).

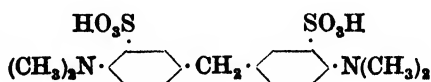
4.4'-Diamino-diphenyl-disulfonsäure-(3.3'), Benzidin-disulfonsäure-(3.3')  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. GRIESS, DUISBERG, B. 22, 2464; ZEHRA, B. 23, 3459. — B. Bei kurzem Erhitzen von 1 Tl. Benzidin (Bd. XIII, S. 214) mit 2 Tln. rauchender Schwefelsäure auf 170°, neben etwas Benzidinmonosulfonsäure (GRIESS, B. 14, 300; vgl. G., DUISBERG, B. 22, 2461). — Darst. Man erhitzt



Benzidinsulfat mit ca. 2 Tln. Schwefelsäuremonohydrat 36—48 Stdn. auf  $210^\circ$ ; man gießt die Sulfurierungsmasse auf Eis, filtriert nach ca. 12-stdg. Stehen und löst den Filtrerrückstand in Alkali; aus der evtl. nochmals filtrierten alkal. Lösung fällt man durch Essigsäure zunächst die in geringer Menge entstandene Benzidin-monosulfonsäure, dann durch Salzsäure die Disulfonsäure (G., D., B. 22, 2461, 2464; vgl. G., B. 14, 300; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Frdl.* 2, 405). — Vierseitige Blättchen. Fast unlöslich in Alkohol und Äther, sehr wenig löslich in kochendem Wasser (G., B. 14, 300). Die wäbr. Lösung wird durch Bromwasser grün gefärbt (G., B. 14, 300). Oxydation mit verschiedenen Oxydationsmitteln: BAYER & Co., D. R. P. 86108; *Frdl.* 4, 1018. Fügt man zu der Lösung des Natriumsalzes in Wasser 2 Mol.-Gew. Natriumnitritlösung, kühlt auf  $15^\circ$  ab und versetzt nun mit Salzsäure, so erhält man die entsprechende Bisdiazoverbindung, die, in 96%igem Alkohol suspendiert, bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung mit Kupferpulver behandelt, in Diphenyl-disulfonsäure-(3.3') (Bd. XI, S. 219) übergeht (SCHULTZ, KOHLHAUS, B. 39, 3342). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. BAYER & Co., D. R. P. 27954; *Frdl.* 1, 495; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 80973; *Frdl.* 4, 855; vgl. auch Schultz, *Tab.* No. 360, 459, 460. —  $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 2H_2O$ . Nadeln (GERESS, B. 14, 300). —  $BaC_{12}H_{10}O_6N_2S_2 + 5H_2O$ . Blättchen (G., B. 14, 300).

## 2. Aminoderivat der Diphenylmethan-disulfonsäure-(3.3') $C_{13}H_{12}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (Bd. XI, S. 220).

4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-disulfonsäure-(3.3')  $C_{17}H_{20}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.4'-Bis-dimethylamino-diphenylmethan-N.N'-dioxyd (Bd. XIII, S. 242) in Wasser durch Schwefeldioxyd bei  $0^\circ$  (BAMBERGER, RUDOLF, B. 41, 3301). — Schwach rosa Pulver (aus Wasser + Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser. Zersetzt Carbonate.



## 3. Aminoderivate der Disulfonsäuren $C_{14}H_{14}O_6S_2$ .

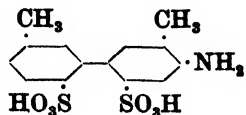
1. *Aminoderivat der Dibenzyl-disulfonsäure-(2.2')*  $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 220).

4.4'-Diamino-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2')  $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 220) bei der elektrolytischen Reduktion in saurer Lösung (ELBS, KREMANN, *Z. El. Ch.* 9, 419). Aus 4.4'-Dinitro-dibenzyl-disulfonsäure-(2.2') bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Ferrosulfat und Ammoniak (BENDER, B. 28, 425; vgl. RIS, SIMON, B. 30, 2620). Durch Reduktion von 4.4'-Dinitrostilben-disulfonsäure-(2.2') (Bd. XI, S. 222) mit überschüssiger salzsaurer Titantrichloridlösung (GREEN, CROSLAND, *Soc.* 89, 1605). Durch Reduktion von 4'-Nitro-4-amino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (S. 798) mit Natriumamalgam (WAHL, *Bl.* [3] 29, 349). — Fast unlöslich in siedendem Wasser (R., S.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 101861; O. 1899 I, 1171).

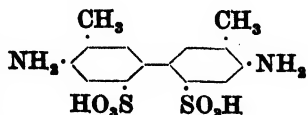


2. *Aminoderivate der 3.3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')*  $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_3S \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot SO_3H$  (Bd. XI, S. 221).

4-Amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')  $C_{14}H_{13}O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (s. u.) durch einseitige Diazotierung und Verkochen der Diazoverbindung mit Alkohol (HELLE, A. 270, 369). — Nadelchen. Leicht löslich in Wasser. —  $BaC_{14}H_{13}O_6NS_2 + 5H_2O$ . Gelbrote Tafelchen. Schwer löslich in Wasser.



4.4'-Diamino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6'), 3.3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(6.6'), o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6')<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{13}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Vermischen einer konzentrierten Lösung von 2.2'-Dimethyl-azobenzol-disulfonsäure-(5.5') (Syst.



<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „o-Tolidin“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. XIII, S. 256.

No. 2153) mit Zinnchlorürlösung (NEALE, A. 208, 76; BENDER, SCHULTZ, B. 19, 3234). Man erwärmt 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) mit Zinkstaub und Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Entfärbung und filtriert in Salzsäure (HELLE, A. 270, 361). Man sulfuriert o-Nitro-toluol durch 3 Tle. rauchender Schwefelsäure bei 105°, reduziert die entstandene Nitrosulfonsäure elektrolytisch zur entsprechenden Hydrazo-sulfonsäure und lagert diese mittels verd. Schwefelsäure um (ELBS, WOHLFAHRT, J. pr. [2] 66, 560). — Nadeln mit  $1\frac{1}{2}$  Wasser. Wird bei 150° wasserfrei (H.). 100 Tle. der wäßr. Lösung enthalten bei 18° 0,226 g wasserfreie Säure (N.). Unlöslich in Alkohol, Äther, Eisessig (H.). — Liefert beim Erhitzen mit Kalk (B., SCH.) oder beim Erhitzen mit Salzsäure auf 250° (H.) o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Verein Chem. Fabr. Mannheim, D. R. P. 29957; *Fröll.* 1, 502; BAYER & Co., D. R. P. 160674, 160675, 163141, 163142, 164990; C. 1905 I, 1752; II, 186, 1063, 1760; *Schultz*, Tab. No. 400. —  $KC_{14}H_{12}O_6N_2S_2 + 3H_2O$ . Nadeln (H.). —  $K_2C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ . Leicht lösliche Krystalle (N.). —  $CaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht lösliche Prismen (N.). —  $BaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 5H_2O$ . Sehr leicht in Wasser lösliche Krystalle (N.). —  $PbC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Leicht lösliche Krystalle (N.).

Diamid  $C_{14}H_{14}O_6N_4S_2 = [-C_6H_4(CH_3)(SO_2 \cdot NH_2) \cdot NH_2]_2$ . B. Neben anderen Produkten beim Kochen von 2,2'-Dimethyl-hydrazobenzol-disulfonsäure-(5,5')-diamid (Syst. No. 2082) mit Alkohol und Salzsäure (HELLE, A. 270, 373). — Nadeln (aus Wasser). F: 304,5°. —  $Na_2C_{14}H_{14}O_6N_4S_2$ . Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $C_{14}H_{14}O_6N_4S_2 + 2HCl + 2H_2O$ . Nadeln. F: 284—285°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. —  $C_{14}H_{14}O_6N_4S_2 + H_2SO_4$ . Tafelchen.

4,4'-Bis-acetamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6,6')  $C_{18}H_{20}O_6N_2S_2 = [-C_6H_4(CH_3)(SO_2H) \cdot NH \cdot CO \cdot CH_3]_2$ . B. Entsteht in Form eines krystallalkoholhaltigen Natriumsalzes (s. u.), wenn man das Natriumsalz der o-Tolidin-disulfonsäure-(6,6') mit Essigsäureanhydrid kocht, bis die zunächst gebildete weiße Masse in Lösung gegangen ist, sofort filtriert und das Filtrat mit viel Alkohol versetzt (ELBS, WOHLFAHRT, J. pr. [2] 66, 569). —  $Na_2C_{18}H_{20}O_6N_2S_2 + 3C_2H_4O$ . Weiße Nadeln. Ist bei 110—115° krystallalkoholfrei. Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol.

4,4'-Bis-diäcetyl-amino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6,6')  $C_{22}H_{24}O_{10}N_2S_2 = [-C_6H_4(CH_3)(SO_2H) \cdot N(CO \cdot CH_3)_2]_2$ . B. Aus dem Natriumsalz der o-Tolidin-disulfonsäure-(6,6') durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid (E., W., J. pr. [2] 66, 570). —  $Na_2C_{22}H_{24}O_{10}N_2S_2 + 2\frac{1}{2}C_2H_4O$ . Nadeln (aus Wasser durch Alkohol). Leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol.

x,x'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6,6')  $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2 = [-C_6H_4(CH_3)(SO_2H) \cdot NH_2]_2$ . B. Man behandelt 3,3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6,6') (Bd. XI, S. 221) mit höchst konz. Salpetersäure und reduziert das gebildete Produkt durch  $(NH_4)_2S$  (HELLE, A. 270, 364). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser. —  $BaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 4H_2O$ . Nadeln. Kaum löslich in kaltem Wasser.

3. Aminoderivat einer 3,3'-Dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x,x')  $C_{14}H_{14}O_6S_2 = HO_2S \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot SO_2H$ .

4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(x,x'), 3,3'-Dimethyl-benzidin-disulfonsäure-(x,x'), o-Tolidin-disulfonsäure-(x,x')  $C_{14}H_{14}O_6N_2S_2 = [-C_6H_4(CH_3)(SO_2H) \cdot NH_2]_2$ . B. Neben einer o-Tolidin-sulfonsäure-(x) (S. 772) aus saurem o-Tolidinsulfat (Bd. XIII, S. 256) beim Erhitzen auf 220°; man trennt die beiden Produkte, indem man ihre Lösung schwach essigsauer macht, wobei nur die Monosulfonsäure ausfällt (BAYER & Co., D. R. P. 44779; *Fröll.* 2, 405; GRIESS, DUISBERG, B. 22, 2473). — Nadelchen. Leicht löslich in heißem Wasser (G., D.). —  $Na_2C_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 4H_2O$ . Würfel (G., D.). —  $CaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 5H_2O$ . Blättchen (G., D.). —  $BaC_{14}H_{14}O_6N_2S_2 + 3H_2O$ . Nadeln (G., D.).

4. Aminoderivat einer 3,3'-Dimethyl-diphenylmethan-disulfonsäure-(x,x')  $C_{16}H_{16}O_6S_2 = C_{12}H_8(CH_3)_2(SO_2H)_2$ .

4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan-disulfonsäure-(x,x')  $C_{16}H_{16}O_6N_2S_2 = C_{12}H_8N_2(SO_2H)_2$ . B. Bei 12-stdg. Erhitzen von schwefelsaurem 4,4'-Diamino-3,3'-dimethyl-diphenylmethan (Bd. XIII, S. 262) mit rauchender Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) auf 130° (EBERHARDT, WALTER, B. 27, 1813). — Dunkelgrüne Nadeln. Färbt sich mit Spuren von salpetriger Säure intensiv blau.

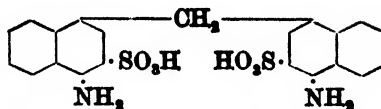




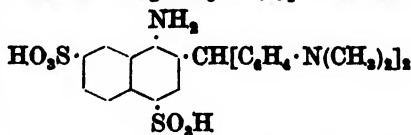
f) Aminoderivat einer Disulfonsäure  $C_nH_{2n-28}O_6S_2$ .

Bis-[4-amino-3-sulfo-naphthyl-(1)]-methan, 4,4'-Diamino-[dinaphthyl-(1)-methan]-disulfonsäure-(3.8')  $C_{22}H_{18}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel.

B. Man fügt zu der Lösung von 9 kg des Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 757) in 200 l siedendem Wasser 1,5 kg 40%ige Formaldehydlösung und säuert sofort mit 6 kg Salzsäure (22° Bé) an (Höchstler Farbw., D. R. P. 84379; *Frdl.* 4, 616). — Gelbliche Nadeln mit 1  $H_2O$ . Sehr wenig löslich in Wasser. Färbt sich an der Luft langsam, rasch unter Einw. von Oxydationsmitteln blaugrün. Die Lösung in konz. Schwefelsäure fluoresciert grün. Fügt man zur wäßr. Lösung der Alkalisalze Nitrit und säuert an, so entsteht eine schön grüne Lösung.

g) Aminoderivat einer Disulfonsäure  $C_nH_{2n-28}O_6S_2$ .

1-Amino-2-[4,4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), Bis-[4-dimethylamino-phenyl]-[1-amino-4,7-disulfo-naphthyl-(2)]-methan  $C_{27}H_{25}O_6N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 788) (BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdl.* 5, 203). — Löst sich durch Diazotierung und Einwirkung von schwefliger Säure und Kupferpulver auf die Diazoniumsalzlösung bei 0° in 2-[4,4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-disulfonsäure-(4.7) (S. 883) überführen.

h) Aminoderivat einer Disulfonsäure  $C_nH_{2n-32}O_6S_2$ .

$\alpha\beta$ -Diphenyl- $\alpha\beta$ -bis-[4-dimethylamino-3-sulfo-phenyl]-äthylen, 4,4'-Bis-dimethylamino- $\alpha\alpha'$ -diphenyl-stilben-disulfonsäure-(3.3')  $C_{30}H_{26}O_6N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3) (S. 861) durch Zinn und konz. Salzsäure (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, B. 39, 3774).

— Scheidet sich aus Wasser bei langsamer Abkühlung in farblosen Tafelchen und Blättchen aus, bei rascher Abkühlung in Nadeln; beide Formen enthalten Krystallwasser und verlieren es zwischen 100 und 120°. Schwer löslich in Alkohol. Gibt mit sauren oder neutralen Oxydationsmitteln blutrote Lösungen, die durch Reduktionsmittel und Alkalien sofort entfärbt werden. Besitzt bitteren Geschmack. —  $Ca(C_{30}H_{26}O_6N_4S_2)_2$ . Gelbe Prismen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in heißem Wasser.



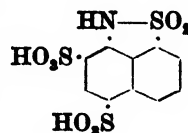
## 3. Aminoderivate der Trisulfonsäuren.

a) Aminoderivate der Trisulfonsäuren  $C_nH_{2n-12}O_9S_3$ .

Aminoderivate der Trisulfonsäuren  $C_{10}H_6O_9S_3$ .

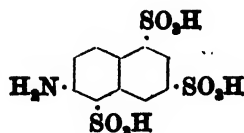
1. *Aminoderivate der Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5)*  $C_{10}H_6O_9S_3 = C_{10}H_6(SO_3H)_3$  (Bd. XI, S. 228).

Sultam der 4-Amino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5), Sultam der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8)  $C_{10}H_7O_9NS_3$  (s. nebenstehende Formel) s. Syst. No. 4333.

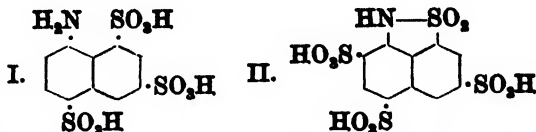


Vgl. die Übersicht auf S. 679—681.

**6 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.5), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (1.5.7)**  $C_{10}H_6O_6NS_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(5) (S. 748), aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) oder aus Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(1.5) (S. 786) durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ -Gehalt) bei Wasserbadtemperatur (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* 4, 578). — Die Salze sind leicht löslich; ihre Lösungen fluorescieren blau (B. & Co., D. R. P. 80878). Beim Erhitzen mit Alkalien bildet sich 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (S. 839) (B. & Co., D. R. P. 80878). Durch längeres Kochen mit verd. Mineralsäuren entsteht Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (B. & Co., D. R. P. 80878). Durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 140–160° erfolgt Umlagerung in Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) (B. & Co., D. R. P. 90849; *Frdl.* 4, 546).

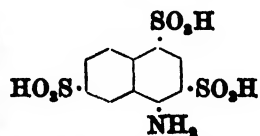


**8 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.5), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (4.6.8)**  $C_{10}H_6O_6NS_3$ , Formel I. *B.* Man nitriert Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.5) (Bd. XI, S. 228) und reduziert die entstandene Nitrosäure (BAYER & Co., D. R. P. 80741; *Frdl.* 4, 564; KALLE & Co., D. R. P. 82563; *Frdl.* 4, 519). — Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ -Gehalt) auf 80–90° entsteht das Sulfam der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) (B. & Co., D. R. P. 84140; *Frdl.* 4, 534). Beim Kochen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit mäßig konz. Schwefelsäure entsteht Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) (S. 785) (KALLE & Co., D. R. P. 83146; *Frdl.* 4, 529). Durch Erhitzen mit Wasser oder verd. Säuren unter Druck auf etwa 160–220° entsteht Naphthol-(1)-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 279) (K. & Co., D. R. P. 82563). Durch Erhitzen mit Natronlauge auf 170–175° unter Druck entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (S. 839) (B. & Co., D. R. P. 80741). Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit Alkalisulfiden in alkal. Lösung entsteht die Leukoverbindung eines blauen Wollfarbstoffes (K. & Co., D. R. P. 194094; C. 1908 I, 1015).

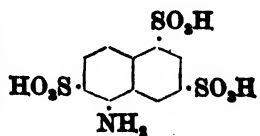


**2. Aminoderivate der Naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6)**  $C_{10}H_6O_6S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$  (Bd. XI, S. 229).

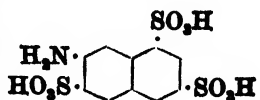
**4 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (2.4.7)**  $C_{10}H_6O_6NS_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erwärmt 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit schweflige Säuren Salzen in Wasser auf 70–90° unter Vermeidung des Alkalischwendens der Lösung durch schrittweise Neutralisation; es bilden sich hierbei Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.7) und Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.7) in Form ihrer N-Sulfonsäuren, aus welchen durch Mineralsäure die N-Sulfogruppe leicht abgespalten werden kann; Naphthylamin-disulfonsäure und Naphthylamin-trisulfonsäure können auf Grund ihrer sehr verschiedenen Wasserlöslichkeit getrennt werden (Höchstes Farbw., D. R. P. 215338; C. 1909 II, 1710). Durch längeres Erhitzen von Naphthionsäure (S. 739) mit rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) auf 120° (Höchstes Farbw., D. R. P. 22545; *Frdl.* 1, 331; vgl. ARMSTRONG, WYNN, *Chem. N.* 62, 162). — Durch Erhitzen der Salze mit Wasser auf 230° unter Druck bildet sich Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.7) (S. 792) (KALLE & Co., D. R. P. 62634; *Frdl.* 3, 431). Läßt sich in eine Diazoverbindung überführen; in dieser wird die der Diazogruppe benachbarte Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Einw. von Soda oder Natriumacetat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; C. 1904 II, 1675; 1905 I, 481, 1678). Verwendung zur Darstellung von Diphenylnaphthylmethanfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 76073; *Frdl.* 4, 209.



**5 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (2.5.7)**  $C_{10}H_6O_6NS_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Behandeln der Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 744) mit rauchender Schwefelsäure in der Wärme (CASSELLA & Co., D. R. P. 188505; C. 1907 II, 1467). — Beim Verschmelzen mit Alkalien entsteht 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840).



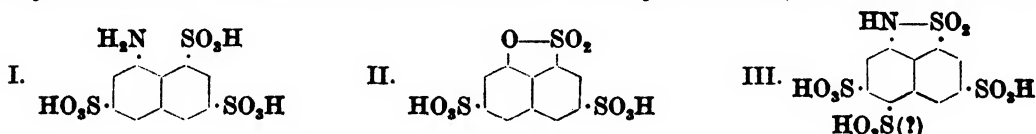
**7 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (3.6.8)**  $C_{10}H_6O_6NS_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) mit Ammoniak unter Druck auf



Vgl. die Übersicht auf S. 679–681.

Temperaturen über 100° (KALLE & Co., D. R. P. 176621; C. 1906 II, 1746). Durch Erhitzen von Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XI, S. 291) mit Ammoniak (LANDSHOFF, D. R. P. 27378; *Frdl.* 1, 416). Durch Erhitzen von [6.8-Disulfo-naphthyl-(2)]-sulfamidsäure (S. 785) mit rauchender Schwefelsäure auf 120–130° (DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 2153). — Liefert beim Verschmelzen mit Alkali zwischen 220–260° 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840), oberhalb 260° 7-Amino-1.3- oder 1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6 oder 3) (S. 858) (Höchster Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* 2, 283). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 162180; C. 1905 II, 865. —  $K_2C_{10}H_7O_3NS_3 + 1\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 2,5, bei 100° etwa 7,5 Tle. Fluoresciert himmelblau (D., K.).

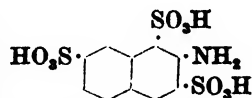
**8 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.6), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (3.6.8)**  $C_{10}H_7O_3NS_3$ , Formel I. B. Beim Behandeln des Natriumsalzes der 8-Nitro-naphthalin-disulfonsäure-(1.6) (Bd. XI, S. 214) mit Natriumdisulfit (FISCHESSER & Co., D. R. P. 76438; *Frdl.* 4, 529). Bei der Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) mit Eisenspänen und Schwefelsäure (KOCH, D. R. P. 56058; *Frdl.* 2, 260). — Fluoresciert nicht in alkal. Lösung (KOCH). — Durch Austausch von  $NH_2$  gegen H entsteht Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.6) (Bd. XI, S. 229) (DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 2146). Wird durch Diazotieren und darauffolgendes Verkochen der entstandenen Diazoverbindung in das Sulfon der Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Formel II) (Syst. No. 2906) übergeführt (KOCH). Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) auf Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) bei 70–80° wird als erstes Einwirkungsprodukt das Sulfon der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(3.4.6.8) (Formel III; Syst. No. 4333) erhalten, das durch



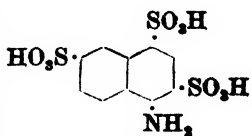
Kochen in saurer Lösung leicht die neu eingetretene Sulfogruppe verliert und in das Sulfon der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 4333) übergeht (BAYER & Co., D. R. P. 79566, 84139; *Frdl.* 4, 530, 532; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 2147, 2149). Beim Erhitzen der sauren Salze der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit Wasser unter Druck auf hohe Temperatur entsteht Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Bd. XI, S. 280) (Höchster Farbw., D. R. P. 71495; *Frdl.* 3, 423). Beim Verschmelzen mit Ätzalkalien bei 180–210° entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) (BAYER & Co., D. R. P. 69722; *Frdl.* 3, 468). Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) liefert beim Erhitzen mit Ammoniak unter Druck Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) (S. 786) (KALLE & Co., D. R. P. 90905; *Frdl.* 4, 599). Gibt beim Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin N.N'-Diphenyl-naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(6.8) (S. 786) (BAYER & Co., D. R. P. 75296; *Frdl.* 3, 501). —  $Na_2C_{10}H_7O_3NS_3 + 3 H_2O$ . Blättchen. Enthält bei 160° noch 1  $H_2O$ ; ist bei 190° wasserfrei (DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 2147).

**3. Aminoderivate der Naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7)**  $C_{10}H_7O_3S_3 = C_{10}H_5(SO_3H)_3$  (Bd. XI, S. 229).

**2 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (1.3.7)**  $C_{10}H_7O_3S_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1 Tl. des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit 3–4 Tln. rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) auf 80° (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 542; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 1199). Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. Naphthol-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XI, S. 291) mit 3 Tln. 20%igem Ammoniak und etwas  $NH_4Cl$  unter Druck auf ca. 190° (D., K.). — Beim Kochen mit verd. Salzsäure entsteht Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (D., K.). Beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 130° entstehen Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (S. 802), Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) und Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 803) (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.). —  $Na_2C_{10}H_7O_3NS_3 + 4 H_2O$ . Blätter (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (D., K.).



**4 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (2.4.6)**  $C_{10}H_7O_3NS_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von Naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 758) oder von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) oder von Salzen dieser Säuren mit rauchender Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure auf 50–100° (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7016

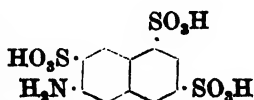


[1893]; *Frdl.* 3, 434). — In der Diazoniumverbindung wird die zur Diazogruppe orthoständige Sulfogruppe leicht durch Hydroxyl ersetzt, z. B. schon durch Soda oder Natriumacetat in der Kälte (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156440, 157325, 160536; *C.* 1904 II, 1675; 1905 I, 481, 1678).

**5 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (1) - trisulfonsäure - (3.5.7)**  $C_{10}H_7O_9NS_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man nitriert Naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.7) (Bd. XI, S. 229) mit Salpeterschwefelsäure und reduziert die entstandene Mononitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* 3, 484). — Die Salze sind leicht löslich; die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert grün. — Durch Verschmelzen mit Alkali entsteht 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (S. 843).

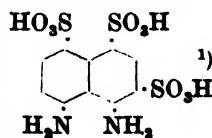


**6 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.7), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure - (3.5.7)**  $C_{10}H_7O_9NS_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Entsteht neben Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (s. u.) und Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (S. 803) beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 791) mit 3–4 Tl. rauchender Schwefelsäure (40%  $SO_3$ ) auf 130° oder beim Erhitzen von 13 Tln. des Dinatriumsalzes der Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) (S. 801) mit 40–50 Tln. rauchender Schwefelsäure (10–20%  $SO_3$ ) auf 130–140°. Sobald keine Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.3.7) mehr vorhanden ist (was an einer Probe durch Diazotierung und Kuppelung mit  $\beta$ -Naphtholdisulfonsäure R erkannt werden kann), gießt man die Sulfurierungsmasse in Eiswasser, verdünnt die erhaltene Lösung und erhitzt zum Kochen, wodurch die Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) in Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) übergeführt wird. In der Lösung befinden sich nunmehr nur noch die beiden Trisulfonsäuren [Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) und Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7)], die leicht durch die verschiedene Löslichkeit ihrer Natriumsalze getrennt werden können. Zu diesem Zweck wird die Lösung mit Kalk neutralisiert, filtriert, das Filtrat mit Soda versetzt und die Natriumsalzlösung nach dem Abfiltrieren des Calciumcarbonats und Eindampfen mit Salzsäure angesäuert. Dabei krystallisiert das Dinatriumsalz der Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) größtenteils aus. Durch Sättigung der Mutterlauge mit Kochsalz gewinnt man endlich Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 542; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 1202). Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) entsteht auch durch Umlagerung von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure (BAYER & Co., D. R. P. 90849; *Frdl.* 4, 546). — Die verdünnte Lösung der Salze fluoresciert intensiv grün (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.). —  $Na_2C_{10}H_7O_9NS_3$  (bei 150°). Undeutliche Nadeln (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.). —  $Na_2C_{10}H_7O_9NS_3 + 5\frac{1}{2}H_2O$ . Nadeln (aus verd. Alkohol) (B. & Co., D. R. P. 81762; D., K.).

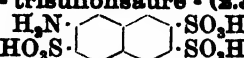


**4. Aminoderivat der Naphthalin - trisulfonsäure - (1.3.8)**  $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_7(SO_3H)_3$  (Bd. XI, S. 229).

**4.5-Diamino-naphthalin-trisulfonsäure-(1.3.8)<sup>1)</sup>, Naphthylendiamin-(1.8)-trisulfonsäure-(2.4.5)<sup>1)</sup>**  $C_{10}H_{10}O_9N_2S_3$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von 1.8-Dinitro-naphthalin (Bd. V, S. 559) mit  $NaHSO_3$ -Lösung (FISCHESSE & Co., D. R. P. 79577; *Frdl.* 4, 565). —  $Na_2C_{10}H_8O_9N_2S_3 + 2H_2O$ . Krystallinisch. In Wasser mit schwach grünlicher Fluorescenz leicht löslich;  $FeCl_3$  färbt die Lösung gelbbraun (F. & Co.). —  $BaC_{10}H_8O_9N_2S_3 + 3H_2O$ . In Wasser schwerer löslich, als das saure Natriumsalz (F. & Co.).



**5. Aminoderivat der Naphthalin - trisulfonsäure - (2.3.6)**  $C_{10}H_8O_9S_3 = C_{10}H_7(SO_3H)_3$  (Bd. XI, S. 230).

**7 - Amino - naphthalin - trisulfonsäure - (2.3.6), Naphthylamin - (2) - trisulfonsäure-(3.6.7)**  $C_{10}H_7O_9NS_3 =$   *B.* s. im Artikel Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7). —  $Na_2C_{10}H_7O_9NS_3 + 3H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser, sehr schwer in kalter Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 542; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 1201).

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von BUCHERER, BARSCHE, *J. pr.* [2] 111, 313.

b) Aminoderivat einer Trisulfonsäure  $C_nH_{2n-14}O_9S_3$ .

**4.4'-Diamino-diphenyl-trisulfonsäure-(3.3'.x)**, **Benzidin-trisulfonsäure-(3.3'.x)**  $C_{12}H_{10}O_9N_2S_3 = HO_3S \cdot C_6H_3(NH_2) \cdot C_6H_3(NH_2)(SO_3H)_2$ . B. Entsteht neben Benzidin-disulfonsäure-(3.3') (S. 795) und Benzidin-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x') (S. 804) bei anhaltendem Erhitzen von Benzidinsulfat (Bd. XIII, S. 219) mit überschüssigem Schwefelsäuremonohydrat auf 180—190°; man gießt in Wasser, filtriert von der ausgeschiedenen Disulfonsäure ab und neutralisiert das Filtrat mit  $BaCO_3$ , wobei das Bariumsalz der Trisulfonsäure und das der Tetrasulfonsäure erhalten werden, die auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in Wasser leicht voneinander getrennt werden können (GRIESS, DUISBERG, B. 22, 2465; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 27954; *Frdl.* 1, 495). — Blättchen mit  $2H_2O$ ; sehr leicht löslich in kaltem Wasser, schwer in Alkohol, noch schwerer in Äther (G., D.). —  $Ba_2(C_{12}H_9O_9N_2S_3)_2 + 12H_2O$ . Kleine Prismen. Leicht löslich in heißem Wasser (G., D.).

c) Aminoderivat einer Trisulfonsäure  $C_nH_{2n-22}O_9S_3$ .

$\alpha$ -[x-Sulfo-anilino]-triphenylmethan-trisulfonsäure-(x.x'.x')  $C_{25}H_{21}O_{12}NS_4 = HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C(C_6H_4 \cdot SO_3H)_3$ . B. Beim Behandeln von  $\alpha$ -Anilino-triphenylmethan (Bd. XII, S. 1344) mit  $H_2S_2O_8$  bei höchstens 60° (ELBS, B. 17, 704). — Die freie Säure und ihre Salze sind äußerst leicht löslich in Wasser. Die Säure ist in verdünnter saurer oder neutraler Lösung farblos, in alkalischer tief orange-gelb. —  $Cu_2C_{25}H_{17}O_{12}NS_4$ . Moosgrüne blumenkohlartige Masse (aus verdünnter wäßriger Lösung). —  $Ba_2C_{25}H_{17}O_{12}NS_4$  (bei 100°). Weißes Krystallpulver (aus konzentrierter wäßriger Lösung durch Alkohol).

## 4. Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren.

a) Aminoderivat einer Tetrasulfonsäure  $C_nH_{2n-12}O_{12}S_4$ .

**2-Amino-naphthalin-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7)**, **Naphthylamin-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7)**  $C_{10}H_6O_{12}NS_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 2-tägigem Erhitzen von Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7) (S. 802) mit überschüssiger stark rauchender Schwefelsäure auf 100—130° (BAYER & Co., D. R. P. 81762; *Frdl.* 4, 542; DRESSSEL, KOTHE, B. 27, 1203). Beim Erhitzen von Naphthol-(2)-tetrasulfonsäure-(1.3.6.7) (Bd. XI, S. 292) mit  $NH_3$  auf 180° (B. & Co.; D., K., B. 27, 1204). — Beim Erwärmen mit verd. Säuren entsteht Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.7). —  $Ba_2C_{10}H_4O_{12}NS_4 + 6H_2O$ . Krystallinischer Niederschlag.

Sultame von Amino-naphthalin-tetrasulfonsäuren  $C_{10}H_7O_{11}NS_4 = (HO_3S)_3C_{10}H_5 \begin{smallmatrix} NH \\ \diagdown \\ SO_3 \end{smallmatrix}$  s. Syst. No. 4333.

b) Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren  $C_nH_{2n-14}O_{12}S_4$ .

**Aminoderivate der Tetrasulfonsäuren  $C_{12}H_{10}O_{12}S_4$ .**

1. **Aminoderivat einer Diphenyl-tetrasulfonsäure-(2.2'.x.x')**  $C_{12}H_{10}O_{12}S_4 = C_{12}H_8(SO_3H)_4$ .

**4.4'-Diamino-diphenyl-tetrasulfonsäure-(2.2'.x.x')**, **Benzidin-tetrasulfonsäure-(2.2'.x.x')**  $C_{12}H_{10}O_{12}N_2S_4 = (HO_3S)_2C_6H_3(NH_2) \cdot C_6H_3(NH_2)(SO_3H)_2$ . Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, A. 207, 314; LIMPRICHT, B. 23, 1053; A. 261, 310. — B. Durch mindestens 10 Minuten langes starkes Erhitzen von Benzidin-disulfonsäure-(2.2') (S. 794) mit rauchender Schwefelsäure (LIMPRICHT, B. 14, 1543). — Brauner Sirup, aus dem sich beim Stehen über konz. Schwefelsäure zuweilen Krystalle abscheiden (L., B. 14, 1544). Die Salze krystallisieren schwer; sie sind meistens leicht löslich in Wasser und schwer in Alkohol (L., B. 14, 1543). —  $Ba_2C_{12}H_8O_{12}N_2S_4 + 14H_2O$ . Säulen. Sehr leicht löslich in heißem Wasser (L., B. 14, 1543).

2. **Aminoderivat einer Diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x')**  $C_{12}H_{10}O_{12}S_4 = C_{12}H_8(SO_3H)_4$ .



4.4'-Diamino-diphenyl-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x'), Benzidin-tetrasulfonsäure-(3.3'.x.x')  $C_{12}H_{10}O_4N_2S_4 = (HO_2S)_2C_6H_4(NH_2) \cdot C_6H_4(NH_2)(SO_2H)_2$ . B. a. S. 803 im Artikel Benzidin-trisulfonsäure-(3.3'.x) (GRIESS, DUISBURG, B. 22, 2466; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 27954; *Frdl.* 1, 495). — Nadeln mit 6  $H_2O$ . Sehr leicht löslich in kaltem Wasser, löslich in starkem Alkohol (G., D.). —  $Be_2C_{12}H_{10}O_{12}N_2S_4 + 8H_2O$ . Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (G., D.).

## Q. Amino-oxy-sulfonsäuren.

In diese Klasse gehören u. a. die zahlreichen Amino-oxy-naphthalin-sulfonsäuren, unter ihnen sowohl diejenigen, welche jede der 3 funktionellen Gruppen  $NH_2$ ,  $OH$ ,  $SO_3H$  einmal, als auch solche, die sie mehrfach enthalten. Die Auffindung der einzelnen Verbindungen wird durch die folgende Übersicht erleichtert. In der linken Hälfte sind die Stellungsziffern bezogen auf die zugrunde liegenden Oxy-naphthaline, in der rechten auf die zugrunde liegenden Amino-naphthaline.

### Monooxy-monoamino-naphthalin-monosulfonsäuren. (Vgl. auch die Anmerkung 2 auf S. 891).

Stellung der Gruppen			Stellung der Gruppen			Seite
OH	$NH_2$	$SO_3H$	OH	$NH_2$	$SO_3H$	
1	2	3	=	1	2	823
1	2	4	=	1	2	833
1	2	5	=	1	2	834
1	2	7	=	1	2	837
1	3	5	=	4	2	835
1	3	6	=	4	2	836
1	3	7	=	4	2	837
1	4	2	=	4	1	822
1	4	6	=	4	1	836
1	4	7	=	4	1	837
1	4	8	=	4	1	838
1	5	2?	=	5	1	822
1	5	3	=	5	1	823
1	5	4	=	5	1	833
1	5	6	=	5	1	837
1	5	8	=	5	1	838
1	6	3	=	5	2	823
1	6	4	=	5	2	833
1	7	3	=	8	2	828
1	8	2	=	8	1	822
1	8	3	=	8	1	832
1	8	4	=	8	1	834
1	8	5	=	8	1	835
1	8	6	=	8	1	837
1	8	7	=	8	1	837
2	1	4	=	2	1	846
2	1	5	=	2	1	847
2	1	6	=	2	1	847
2	1	7	=	2	1	849
2	1	8	=	2	1	850
2	3	7	=	3	2	849
2	4	1	=	3	1	845
2	4	7	=	3	1	849
2	5	7	=	6	1	850
2	5	8	=	6	1	850
2	6	8	=	6	2	850
2	7	3	=	7	2	846
2	7	x	=	7	2	851
2	8	5	=	7	1	847
2	8	6	=	7	1	848

**Monooxy-monoamino-naphthalin-disulfonsäuren.**  
(Vgl. auch die Anmerkung 1 auf S. 891).

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
OH	NH <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		OH	NH <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	Seite
1	2	3.6	=	1	2	3.6	840
1	2	3.8	=	1	2	3.8	843
1	2	4.6	=	1	2	4.6	844
1	2	4.7	=	1	2	4.7	844
1	2	4.8	=	1	2	4.8	844
1	4	2.5	=	4	1	3.8	838
1	5	3.6	=	5	1	2.7	840
1	5	3.7	=	5	1	3.7	843
1	6	3.5	=	5	2	1.7	839
1	6	3.7	=	5	2	3.7	843
1	7	3.6	=	8	2	3.6	840
1	8	2.4	=	8	1	5.7	838
1	8	2.5	=	8	1	4.7	839
1	8	3.5	=	8	1	4.6	839
1	8	3.6	=	8	1	3.6	840
1	8	4.5?	=	8	1	4.5?	843
1	8	4.6	=	8	1	3.5	844
1	8	5.7	=	8	1	2.4	845
2	1	3.6	=	2	1	3.6	851
2	1	3.7	=	2	1	3.7	851
2	1	4.6	=	2	1	4.6	852
2	1	4.7	=	2	1	4.7	852
2	1	6.8	=	2	1	6.8	852
2	3	5.7	=	3	2	6.8	852
2	5	3.7	=	6	1	3.7	851
2	7	3.6	=	7	2	3.6	851
2	7	x.x	=	7	2	x.x	852

**Monooxy-monoamino-naphthalin-trisulfonsäuren.**

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
OH	NH <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		OH	NH <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>	Seite
1	2	3.6.8	=	1	2	3.6.8	845
1	8	3.5.7	=	8	1	2.4.6	845
2	1	3.6.8	=	2	1	3.6.8	853

**Monooxy-diamino-naphthalin-monosulfonsäuren.**

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen			
OH	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H		OH	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H	Seite
1	2.4	7	=	4	1.3	6	838
1	2.7	3	=	1	2.7	3	832
1	2.8	5	=	8	1.7	4	836
1	5.6	3	=	5	1.2	7	832
1	5.7	3	=	5	1.3	7	833
1	6.7	3	=	5	2.3	7	833
1	7.8	5	=	8	1.2	4	836
2	1.4	6	=	2	1.4	6	848
2	1.x	8	=	2	1.x	8	850
2	4.8	6	=	3	1.5	7	848

## Monoxy-diamino-naphthalin-disulfonsäuren.

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen				Seite
OH	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		OH	(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		
1	2.8	3.5	=	8	1.7	4.6		840
1	2.8	3.6	=	8	1.7	3.6		843
1	7.8	3.6	=	8	1.2	3.6		843

## Dioxy-monoamino-naphthalin-monosulfonsäuren.

Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen				Seite
(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H		(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub> H		
1.3	7	6	=	6.8	2	3		858
1.3	8	6	=	6.8	1	3		858
1.6	5	3	=	2.5	1	7		858
1.6	7	3	=	3.8	2	6		858
1.6	8	3	=	3.8	1	6		858
2.7	1	4	=	2.7	1	4		859

## Dioxy-monoamino-naphthalin-disulfonsäure.

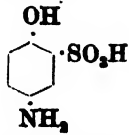
Stellung der Gruppen				Stellung der Gruppen				Seite
(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		(OH) <sub>2</sub>	NH <sub>2</sub>	(SO <sub>3</sub> H) <sub>2</sub>		
1.8	2	3.6	=	1.8	2	3.6		859

## 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen.

a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>O.1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des Oxybenzols C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O = C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·OH (Bd. VI, S. 110).

## Aminoderivate von Monosulfonsäuren des Oxybenzols.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234). Vgl. auch S. 814, 817.

**4-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), Aminophenolsulfonsäure I** C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NS, s. nebenstehende Formel.  **B.** Beim Erhitzen von Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart von reduzierenden Substanzen (z. B. Hydrochinon, Pyrogallol, Glycerin, Glykose, Kohle, Quecksilber) (BRUNNER, VUILLEUMIER, C. 1908 II, 587); bei Anwendung von Resorcin entsteht daneben Resorufin (s. bei seiner Leuko-Verbindung, dem 2,7-Dioxy-phenoxazin; Syst. No. 4251) (BRUNNER, KRAMER, B. 17, 1867; NITZKI, DIETZ, MICKLER, B. 22, 3027). Entsteht in sehr geringer Menge auch beim Erhitzen von Nitrobenzol mit konz. Schwefelsäure allein auf 225° (BR., VU.). Bei der elektrolytischen Reduktion einer Lösung von Nitrobenzol in konz. Schwefelsäure (D: 1,84) an einer Platin-kathode bei 80—90° (NOYES, CLEMENT, B. 26, 990). Aus 4-Chlor-1-nitro-benzol (Bd. V, S. 243) beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in Gegenwart reduzierender Substanzen wie Hydrochinon (BR., VU.) oder bei der elektrolytischen Reduktion in starker Schwefelsäure (NOYES, DOBRANCE, B. 28, 2351). Bei der elektrolytischen Reduktion von 4-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 226) in starker Schwefelsäure (NOY., DO.). Durch Reduktion von Chinon-chlorimid (Bd. VII, S. 619) mit schwefliger Säure (SCHMITT, BENNEWITZ, J. pr. [2] 8, 7; HIRSCH, B. 18, 1906) oder Natriumdisulfit (SCHMITT, BEN.). Durch Einkochen einer Lösung von Chinon-oxim (4-Nitroso-phenol; Bd. VII, 622) in Natriumdisulfitlösung, neben einer

[4-Amino-phenol]-disulfonsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 71368; *Frdl.* 3, 57). Bei der elektrolitischen Reduktion von 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1938; BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* 4, 58). Beim Erhitzen von 4-Chlor-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 236) mit Ammoniak unter Druck bei Gegenwart von Kupferverbindungen (Akt.-Ges. f. Anilin, D. R. P. 202566; C. 1908 II, 1659). Durch Reduktion von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 237) mit Zinn und Salzsäure (POST, A. 205, 51). Beim Erwärmen von 4-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 427) mit rauchender (SCHMITT, BENNEWITZ, J. pr. [2] 8, 8; POST, A. 205, 49) oder mit konz. (G. COHN, A. 309, 236) Schwefelsäure. Beim Erwärmen von p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade, neben wenig 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) (s. u.) (BAUER, B. 42, 2110). Bei kurzem Kochen von Phenacetin (Bd. XIII, S. 461) mit 80–90%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler, neben 4-Amino-phenol und Essigester (G. COHN). Bei 3-stdg. Erhitzen von 6 g 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) mit 60 ccm n-Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 175–180° (BAU., B. 42, 2114). — *Darst.* Man trägt 10 g 4-Amino-phenol in 30 ccm konz. Schwefelsäure in der Kälte ein und erwärmt bis zur vollständigen Lösung auf dem Wasserbade (BAU., B. 42, 2107).

Nadeln (aus heißem Wasser) (POST). Enthält Krystallwasser, das bei 100° entweicht (NOY., CLE.). Bräunt sich beim Erhitzen, ohne bis 300° zu schmelzen (G. COHN). 1 Tl. löst sich in etwa 1500 Tln. Wasser von 14° (POST, A. 205, 53; vgl. auch SCHULTZ, STÄBLE, J. pr. [2] 69, 337). Fast unlöslich in Alkohol und Äther (NOY., CLE.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $8.31 \times 10^{-6}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 613). Äußerst leicht löslich in Ammoniak (SCHMITT, BEN.), leicht löslich in Natronlauge und Sodaaflösung (NOY., DO.). Die alkal. Lösungen zeigen nur sehr schwache Fluoreszenz (GEI. & Co.). Sie bräunen sich rasch (POST; G. COHN; NOY., DO.). Eisenchlorid färbt die 0.1%ige wäbr. Lösung der Säure schwach bläulichviolett (OEHLER, D. R. P. 79120; *Frdl.* 4, 113). Liefert beim Erwärmen mit Eisenchlorid und Salzsäure Chinon. (G. COHN). Reduziert ammoniakalische Silbernitratlösung schon in der Kälte (BRU., KRAE.), ebenso FEHLINGSche Lösung (G. COHN). Bei der Einw. überschüssigen Broms in der Hitze entsteht Bromanil (Bd. VII, S. 642) (SCHULTZ, STÄ., J. pr. [2] 69, 337; vgl. POST, A. 205, 53). Bei der Einw. von 8 g Brom auf eine wäbrige, mit Eis gekühlte Suspension von 10 g 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) bilden sich geringe Mengen von Chinonsulfonsäure (Bd. XI, S. 330) (SCHULTZ, STÄ., J. pr. [2] 69, 341). Beim Eintragen von Bleidioxyd in eine Suspension der Säure in verd. Schwefelsäure unter Eiskühlung entsteht in reichlicher Menge Chinonsulfonsäure (SCHULTZ, STÄ.). Bei der Einw. von nitrosen Gasen auf mit Wasser verriebene 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) entsteht 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (BEN., J. pr. [2] 8, 52). Diese entsteht auch beim Erwärmen der 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit Salpetersäure, selbst in Gegenwart von Harnstoff (BEN.), neben etwas Chinon (BEN.; SCHULTZ, STÄ.). Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 170° entsteht salzsaures 4-Amino-phenol (NOY., CLE.). — Verwendung zur Darstellung eines schwarzen Schwefelfarbstoffes: DAHL & Co., D. R. P. 116338; C. 1901 I, 76; *Schultz, Tab.* No. 721. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAY. & Co., D. R. P. 79166; *Frdl.* 4, 751. —  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}$  (bei 100°). Blättchen (BEN.).

4-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2)  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erwärmen einer Lösung von p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_3$ ) auf 55° (BAUER, B. 42, 2110). Beim Versetzen einer wäbr. Lösung des Kaliumsalzes der 4-Benzamino-anisol-sulfonsäure-(2) (S. 808) mit Säure bis zur sauren Reaktion (B., B. 42, 2109). Bei 1-stdg. Kochen von N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-anisol-sulfonsäure-(2)] (S. 809) mit 30%iger Schwefelsäure unter Rückfluß (B., B. 42, 2113). — Scheidet sich aus konzentrierter wäbriger Lösung wasserfrei in Krystallkörnern, aus verdünnter wäbriger Lösung mit 2  $\text{H}_2\text{O}$  in Prismen und Nadeln aus, die das Krystallwasser beim Liegen an der Luft verlieren. Beginnt von 320° an braun zu werden, verkohlt bei weiterem Erhitzen allmählich; sehr wenig löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln; die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid allmählich eine violette Färbung (B., B. 42, 2109). — Oxydiert sich leicht an der Luft, noch leichter in alkalischer Lösung; reduziert ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte, FEHLINGSche Lösung in der Kälte allmählich, sofort in der Wärme (B., B. 42, 2109). Gibt man zu einer natronalkalischen, mit Natriumnitrit versetzten Lösung von 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) 20%ige Schwefelsäure unter Eiskühlung, so erhält man 4-Diazo-anisol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (B., B. 42, 2110). 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) liefert bei 3-stdg. Erhitzen mit n-Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 175–180° 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 806) (B., B. 42, 2114).

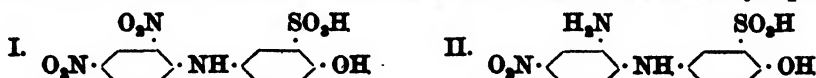
4-Amino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(2)  
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erwärmen von p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (HOFFMANN-LA ROCHE & Co.,

D. R. P. 98839; C. 1898 II, 1189). Beim Kochen von 4-Acetamino-phenetol-sulfonsäure-(2) (s. u.) mit starker Alkalilauge oder mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (G. COHN, A. 309, 234). — Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther (H. LA R. & Co.).

**4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2)-anilid**  $C_{15}H_{13}O_3N_2S = H_2N \cdot C_6H_5(OH) \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Man führt 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) durch Erwärmen mit Phosphorpentachlorid in das entsprechende Chlorid über und setzt dieses mit Anilin um (POST, A. 205, 63). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 98°. Löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Äther und Petroläther.

**4-Anilino-phenol-sulfonsäure-(2), 4-Oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3)**  $C_{15}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_2 \cdot H$ . B. Durch 24-stdg. Einw. von kalter konzentrierter Schwefelsäure auf 4-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 444) (WIELAND, GAMBARJAN, B. 39, 1504). — Krystalle (aus Wasser). Schmilzt bei 290—291° unter Aufschäumen. Fast unlöslich in organischen Solvenzien, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Färbt sich mit Eisenchlorid, Dichromat oder Permanganat intensiv rot. — Reduziert Silbernitratlösung und warme Fehling'sche Lösung.

**2',4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3)**  $C_{15}H_9O_3N_3S$ , Formel I. B. Durch Kochen äquimolekularer Mengen 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 263) in sodaalkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 111892; C. 1900 II, 610). — Geht durch Reduktion zunächst in die Nitro-amino-oxy-diphenylamin-



sulfonsäure der Formel II (S. 809) (KALLÉ & Co., D. R. P. 139679; C. 1903 I, 748), darauf in die Diamino-oxy-diphenylamin-sulfonsäure (S. 809) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 120561; C. 1901 I, 1130) über. Liefert mit 1 Mol.-Gew. 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol 2',4'-Dinitro-4-[2,4-dinitro-phenoxy]-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (s. u.) (B. A. S. F.).

**O.N-Bis-[2,4-dinitro-phenyl]-[4-amino-phenol-sulfonsäure-(2)], 2',4'-Dinitro-4-[2,4-dinitro-phenoxy]-diphenylamin-sulfonsäure-(3)**  $C_{25}H_{11}O_{12}N_7S = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot NH \cdot C_6H_4[O \cdot C_6H_3(NO_2)_2] \cdot SO_3H$ . B. Aus 1 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 2 Mol.-Gew. 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol beim Kochen in sodaalkalischer Lösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 111892; C. 1900 II, 610). — Schwach gelb gefärbte Blättchen. F: 166°. — Gibt beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen schwarzen Schwefel-farbstoff. — Natriumsalz. Hellgelbe goldglänzende Blättchen (aus Wasser oder Alkohol). Löslich in heißem Wasser und Alkohol.

**4-Benzalaminophenol-sulfonsäure-(2)**  $C_{15}H_{11}O_3NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$ . B. Das Dikaliumsalz entsteht durch Einw. von Benzaldehyd in Alkohol auf eine alkal. Lösung der 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (BAUER, B. 42, 2107). — Die freie Säure ist nicht bekannt; sowohl das Monokalium wie das Dikaliumsalz werden in wäsr. Lösung durch Säuren unter Bildung von Benzaldehyd und 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) zersetzt. —  $KC_{15}H_{10}O_3NS$ . B. Beim Einleiten von Kohlendioxyd in die wäsr. Lösung des Dikaliumsalzes (s. u.) bis zum Verschwinden der alkal. Reaktion (B.). Gelblichweiße Prismen (aus Wasser). In Wasser viel schwerer löslich als das Dikaliumsalz; unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Beim Kochen der wäsr. Lösung tritt Geruch nach Benzaldehyd auf. —  $K_2C_{15}H_{10}O_3NS + H_2O$ . Grünlichgelbe Nadeln und Blättchen (aus Wasser + Alkohol). Verliert bei 110° im Vakuum das Krystallwasser. Sehr leicht löslich in Wasser mit alkal. Reaktion und grüngelber Farbe, unlöslich in allen übrigen Lösungsmitteln.

**4-Benzalaminophenol-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Benzalaminophenol-sulfonsäure-(2)**  $C_{16}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot CH:N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht durch Behandeln des Dikaliumsalzes der 4-Benzalaminophenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit Dimethylsulfat in alkal. Lösung (BAUER, B. 42, 2108). — Die freie Säure ist nicht bekannt; das Kaliumsalz wird in wäsr. Lösung durch Säuren sofort in Benzaldehyd und 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) zerlegt. —  $KC_{16}H_{13}O_4NS + H_2O$ . Gelblichweiße Blättchen (aus Wasser). Löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln.

**4-Acetaminophenol-sulfonsäure-(2)**  $C_9H_9O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von Essigsäureanhydrid auf eine wäsr. Suspension der 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) in Gegenwart von Natriumacetat (DAHL & Co., D. R. P. 147530; C. 1904 I, 233). — Nadeln. Schmilzt bei hoher Temperatur unter Zersetzung. Leicht löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: D. & Co.

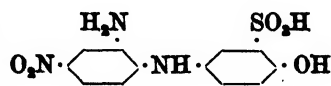
**4-Acetaminophenol-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4-Acetaminophenol-sulfonsäure-(2)**  $C_{11}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$ . B. Bei 1—2-stdg. Erhitzen

von Phenacetin (Bd. XIII, S. 461) mit der dreifachen Menge konz. Schwefelsäure (G. COHN, A. 309, 233). Das Natriumsalz entsteht durch Erhitzen einer wäbr. Lösung von 2-Brom-4-acetaminophenol (Bd. XIII, S. 516) mit Natriumsulfit oder Natriumdisulfit unter Druck (HOFFMANN-LA ROCHE & Co., D. R. P. 101777; C. 1899 I, 1175). Das Natriumsalz entsteht auch beim Erhitzen des Natriumsalzes der 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(2) (S. 807) mit Eisessig oder Essigsäureanhydrid (H.-LA R. & Co., D. R. P. 98839; C. 1898 II, 1189). — Die freie Säure ist nur in verdünnter wäbriger Lösung beständig (H.-LA R. & Co., D. R. P. 101777; G. COHN). —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{NS}$ . Nadelchen (aus verd. Alkohol oder Wasser). Luftbeständig; wird durch kurzes Kochen mit Laugen oder Säuren in Essigsäure und 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(2) gespalten (G. COHN).

**N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(3)], N.N'-Oxalyl-bis-[4-amino-anisol-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[4-methoxy-3-sulfo-phenyl]-oxamid**  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_{10}\text{N}_4\text{S}_2 = [-\text{CO}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_2\text{H}]_2$ . B. Beim kurzen Erhitzen von Oxalsäure-bis-[[4-methoxy-phenylimid]-chlorid] (Bd. XIII, S. 473) in konz. Schwefelsäure neben geringen Mengen 5-Methoxy-isatin (Syst. No. 3240) (BAUER, B. 42, 2113). Bei kurzem Erwärmen von Oxalsäure-di-p-anisidid (Bd. XIII, S. 472, mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (B.)). — Nadeln mit 8  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser + etwas Salzsäure). Verliert bei 115° im Vakuum das Krystallwasser. Schmilzt bei 261° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser unter starker Abkühlung, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Schmeckt erst kühlend, dann bitter. — Geht bei 1-stdg. Kochen mit 30%iger Schwefelsäure in 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(2) (S. 807) über.

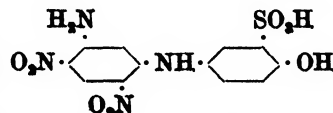
**4-Nitro-4'-oxy-2-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(8')**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B.

Durch partielle Reduktion der entsprechenden Dinitro-oxy-diphenylamin-sulfonsäure (S. 806) (KALLE & Co., D. R. P. 139679; C. 1903 I, 748). — Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol. — Gibt mit Schwefelkohlenstoff einen Thioharnstoff, der mit Schwefel und Schwefelalkali einen graublauen Schweißfarbstoff liefert.



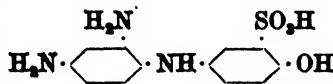
**4,6'-Dinitro-4-oxy-3'-amino-diphenylamin-sulfonsäure-(8)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_3\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man

kondensiert 1 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit 1 Mol.-Gew. 4,6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol (Bd. V, S. 265) und behandelt das Reaktionsprodukt mit Ammoniak unter Druck (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 116172; C. 1901 I, 75). — Gibt in der Schwefel-Schwefelalkali-Schmelze einen schwarzen Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbe Nadelchen. Leicht löslich in Wasser.



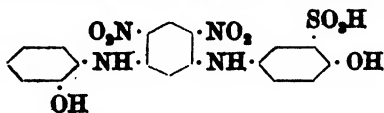
**4'-Oxy-2,4-diamino-diphenylamin-sulfonsäure-(8')**  $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduk-

tion der entsprechenden Dinitro-oxy-diphenylamin-sulfonsäure (S. 806) (Akt.-Ges. f. Anilin-, D. R. P. 120561; C. 1901 I, 1130; CASSELLA & Co., D. R. P. 126175; C. 1901 II, 1107). — Ist durch Oxydation in Oxy-amino-phenasin-sulfonsäure (Syst. No. 3781) überführbar (A.-G. f. A.; vgl. C. & Co.).



**N-[2-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-sulfo-phenyl]-**

**4,6-dinitro-phenylendiamin-(1,3)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kondensation von 1 Mol.-Gew. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) mit 1 Mol.-Gew. 5'-Chlor-2',4'-dinitro-2-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 365) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; C. 1900 II, 999). — Durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein grünschwarzer Farbstoff. — Natriumsalz. Gelbrote Nadeln (aus verd. Alkohol).



**N-[4-Oxy-phenyl]-N'-[4-oxy-3-sulfo-phenyl]-4,6-dinitro-phenylendiamin-(1,3)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S} = (\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{H})_2$ . B. Bei 2-stdg. Erhitzen von 11 Tln. 5'-Chlor-2',4'-dinitro-4-oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 445) mit 7,5 Tln. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) und 110 Tln. Alkohol unter Zusatz von 12 Tln. krystallisiertem Natriumacetat im Autoklaven auf 120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114270; C. 1900 II, 999). — Krystalle (aus konzentrierter wäbriger Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser; leicht durch Kochsalz fällbar. — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein blauschwarzer Farbstoff.

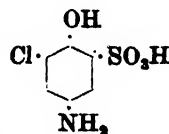
**N.N'-Bis-[4-oxy-3-sulfo-phenyl]-4,6-dinitro-phenylendiamin-(1,3)**

$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{N}_4\text{S}_2 = (\text{O}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{SO}_2\text{H})_2$ . B. Bei 4-stdg. Kochen von 71,1 Tln. 4,6-Dichlor-1,3-dinitro-benzol, 120 Tln. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2), 170 Tln. krystallisiertem Natriumacetat und 1500 Tln. Wasser am Rückflußkühler (Bad. Anilin- u. Sodaf.,

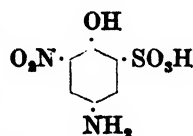


D. R. P. 121211; C. 1901 I, 1395). — Nadeln (aus wäßr. Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen auf höhere Temperatur unter Verpuffung; leicht löslich in heißem Wasser mit gelb-roter Farbe, schwer in Alkohol (B. A. S. F., D. R. P. 121211). — Liefert beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen grünschwarzen Farbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 112298; C. 1900 II, 699).

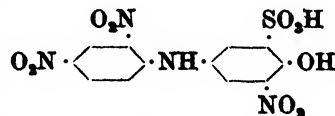
**6-Chlor-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_5O_4NCIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Versetzen von 2-Chlor-quinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 631) oder von 2,6-Dichlor-quinon-chlorimid-(4) (Bd. VII, S. 634) mit einer konz. Lösung von Natriumdisulfit (KOLLREPP, A. 234, 21, 25). — Krystallisiert aus heißem Wasser in wasserfreien Nadeln; diese gehen bei einwöchigem Stehen unter Wasser in Krystalle mit  $2\frac{1}{2} H_2O$  über, die bei  $120^\circ$  das Krystallwasser verlieren; bräunt sich bei  $250^\circ$ ; schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem, ziemlich löslich in siedendem 80–90%igem Alkohol, unlöslich in Äther, Benzol und Chloroform (K.). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei  $25^\circ$ :  $8,22 \times 10^{-5}$  (EBERSBACH, Ph. Ch. 11, 614). — Reduziert beim Kochen FEHLINGSche Lösung und Silberlösung (K.). — Salze: K.  $Cu(C_6H_5O_4NCIS)_2$ . Gelbbraune Nadeln. Unlöslich in kaltem Wasser; etwas löslich in heißem. —  $Zn(C_6H_5O_4NCIS)_2$ . Prismen. Etwas leichter löslich in heißem Wasser als das Kupfersalz. —  $Ni(C_6H_5O_4NCIS)_2$ . Grüne Prismen. Äußerst schwer löslich in heißem Wasser.



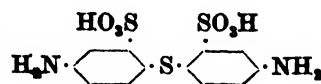
**6-Nitro-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_5O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. eines abgekühlten Gemisches von 40 Tln. Salpetersäure von  $40^\circ$  Bé und 40 Tln. Schwefelsäuremonohydrat auf eine auf  $-5^\circ$  abgekühlte Lösung von 75,8 Tln. 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) in 320 Tln. Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113337; C. 1900 II, 656). — Blaß rötlichbraune Nadelchen (aus Wasser). Unlöslich in Alkohol und in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser (B. A. S. F., D. R. P. 113337). — Liefert mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol 5,2'.4'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3) (s. u.) (B. A. S. F., D. R. P. 113337). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 123610; C. 1901 II, 797.



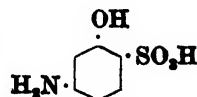
**5,2'.4'-Trinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3)**  $C_{12}H_8O_{10}N_6S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Kondensation von 6-Nitro-4-amino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in Gegenwart von Soda oder Natriumacetat (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113337; C. 1900 II, 656). — Gibt beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali einen braunen Schwefelfarbstoff.



**4,4'-Diamino-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2,2')**  $C_{12}H_{12}O_4N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4,4'-Dinitro-diphenylsulfid-disulfonsäure-(2,2') (Bd. XI, S. 239) mit Zinkstaub in salzsaurer (SCHMIDT, B. 39, 615) oder alkal. (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 210564; C. 1900 II, 162) Lösung. Bei der Einw. von kalter rauchender Schwefelsäure (60%  $SO_3$ ) auf eine Lösung von 4,4'-Diamino-diphenylsulfid (Bd. XIII, S. 535) in wenig konz. Schwefelsäure (SCH.). — Krystallinisches Pulver. Fast unlöslich in Wasser (SCH.).



**5-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2)**, Aminophenolsulfonsäure IV  $C_6H_5O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. ANDRÉ, Dissertation [Bonn 1909], S. 24, 31. — B. Bei mehrstündigem Erhitzen von 1 Tl. 3-Amino-phenol mit 3 Tln. Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé im Wasserbade (OEHLER, D. R. P. 70788; *Frdl.* 3, 59). Durch 5-stdg. Erwärmen von 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 816) mit Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé im Wasserbade (OE., D. R. P. 70788). Durch 6–8-stdg. Erwärmen der 5-Amino-phenol-disulfonsäure-(2,4) (S. 817) mit Schwefelsäure von  $66^\circ$  Bé auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 84143; *Frdl.* 4, 113). — Tafeln oder Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (OE., D. R. P. 70788). Die 0,1%ige wäßr. Lösung wird von Eisenchlorid weinrot gefärbt (OE., D. R. P. 79120; *Frdl.* 4, 113). — Läßt sich durch Diazotierung, Reduktion der Diazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure und Verkothen der entstandenen 5-Hydrazino-phenol-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2082) mit Kupfersulfatlösung in Phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 234) überführen (ANDRÉ, S. 23, 27). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf  $180^\circ$  oder durch trockene

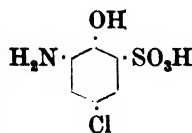


Destillation mit Calciumhydroxyd entsteht 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) (ANDRÉ, S. 24, 25). Durch 8—10-stdg. Erhitzen einer wäbr. Lösung des Kaliumsalzes mit äthylschwefelsaurem Natrium im Autoklaven auf 170—180° entsteht 3-Äthylamino-phenol (Bd. XIII, S. 408) (BAYER & Co., D. R. P. 82765; *Frdl.* 4, 108). —  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}$  (über Schwefelsäure getrocknet) (ANDRÉ, S. 21, 22). Krystallisiert aus 96%igem Alkohol in Nadeln mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (ANDRÉ, S. 21; vgl. OE., D. R. P. 70788). Sehr leicht löslich in Wasser (OE.). — Bariumsalz. Krystalle mit 3  $\text{H}_2\text{O}$  (OE., D. R. P. 70788).

Eine von GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] 73, 531 hergestellte Aminophenolsulfonsäure, die möglicherweise mit 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) zu identifizieren ist, s. S. 817.

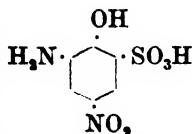
**5 - Anilino - phenol - sulfonsäure - (2), 3 - Oxy - diphenylamin - sulfonsäure - (4)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}^1$ . B. Durch Erwärmen von 3-Oxy-diphenylamin (Bd. XIII, S. 410) mit konz. Schwefelsäure im Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76415; *Frdl.* 4, 87). — Ziemlich leicht löslich in Wasser; Eisenchlorid färbt die neutrale oder saure Lösung violett-schwarz (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76415). — Kondensation mit Phthalsäureanhydrid zu einem Rhodaminfarbstoff: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 80065; *Frdl.* 4, 257.

**4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{NClS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 4-Chlor-6-nitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 238) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 132423; C. 1902 II, 170). Beim Erwärmen von 4-Chlor-2-amino-phenol (Bd. XIII, S. 383) in 4 Tln. Schwefelsäuremonohydrat auf dem Wasserbade (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 144618; C. 1903 II, 974; BAYER & Co., D. R. P. 194935; C. 1908 I, 1114; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). Entsteht auch aus 4-Chlor-2-acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 384) durch Sulfurieren und Verseifen des Reaktionsproduktes (BAY. & Co., D. R. P. 194935). — Krystallinische Aggregate (aus heißem Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,35 Tle., bei 95° 1,69 Tle. (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 148198; C. 1904 I, 413). — Beim Einleiten von Phosgen in die Lösung der Säure in Natronlauge bei 5—10° entsteht 5-Chlor-benzoxazolone-sulfonsäure-(7)

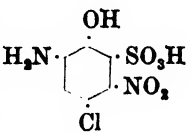


$\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} < \text{NH} > \text{CO}$  (Syst. No. 4333) (Höchstes Farbw., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 140710, 144618; C. 1903 I, 1058; II, 974; Höchstes Farbw., D. R. P. 138043, 160040; C. 1903 I, 547; 1905 I, 1288; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 141497; C. 1903 I, 1381; BAY. & Co., D. R. P. 157786, 164317, 164318, 164319, 166768, 174557, 180481; C. 1905 I, 481; II, 1564, 1565; 1906 I, 519; II, 1540; 1907 I, 1368.

**4-Nitro-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Schwefelalkalien auf das Dikaliumsalz der 4,6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 238); man scheidet die freie Säure mit verd. Mineralsäuren ab (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 123611; C. 1901 II, 797). — Fast farblose Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (aus Wasser). Zersetzt sich gegen 285° unter Verpuffung (B. A. S. F., D. R. P. 123611). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 118266, 123611, 125491; C. 1901 I, 653; II, 797, 1186; Höchstes Farbw., D. R. P. 127419, 160040; C. 1902 I, 152; 1905 I, 1288. — Salze: B. A. S. F., D. R. P. 123611. Monokaliumsalz. Zinnoberrote Nadeln (aus Wasser). In heißem Wasser leicht löslich mit rötlichgelber Farbe. — Dikaliumsalz. Bläulichrotes Krystallpulver (aus Wasser + Alkohol). In Wasser sehr leicht löslich mit roter Farbe. — Bariumsalz. Sehr wenig löslich in Wasser.

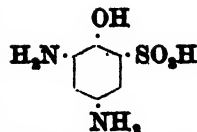


**4-Chlor-3-nitro-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{ClS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt eine Lösung der 4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(2) in Natronlauge mit Phosgen, nitriert die gebildete 5-Chlor-benzoxazolone-sulfonsäure-(7)  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{Cl} < \text{NH} > \text{CO}$  (Syst. No. 4333) mit Salpeterschwefelsäure und kocht die entstandene 5-Chlor-6-nitro-benzoxazolone-sulfonsäure-(7) mit Calciumhydroxyd und Wasser (Höchstes Farbw., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812). — Natriumsalz. Nadelchen (aus konzentrierter wäbriger Lösung). Löslich in Wasser mit gelber Farbe, die auf Zusatz von Alkalien braun wird.



<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der Angaben des nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erteilten D. R. P. 245230 (C. 1912 I, 1347) von LEONHARDT & Co.

**4,6-Diamino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(2), 4,6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $C_6H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4,6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 238) mit Zinkstaub und Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 128619; C. 1902 I, 550). Durch Verseifung von 6-Amino-4-acetamino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. u.) (CASSELLA & Co., D. R. P. 163185; C. 1905 II, 1300). — In Wasser leicht löslich (H. F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

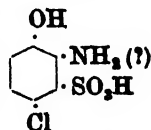


**6-Amino-4-acetamino-phenol-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_{10}O_4N_2S = (CH_3 \cdot CO \cdot NH)(H_2N)C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 4-Acetamino-phenol (Bd. XIII, S. 460) durch aufeinanderfolgendes Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 149106, 163185; C. 1904 I, 700; 1905 II, 1300). Beim Behandeln von 22,6 Tln. des Natriumsalzes der 4,6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2) (s. o.) mit 10,2 Tln. Essigsäureanhydrid; man versetzt mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion (Höchstes Farbw., D. R. P. 164295; C. 1905 II, 1701). Entsteht auch beim Behandeln einer Lösung des salzsauren Salzes der 4,6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(2) in der Wärme mit 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (H. F.). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 163185; H. F.). Die Salze sind leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 163185). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 149106, 156564; C. 1904 I, 700; 1905 I, 480.

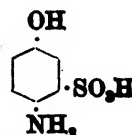
**6-Amino-4-[acetyläthylamino]-phenol-sulfonsäure-(2)**  $C_{16}H_{18}O_4N_2S = [CH_3 \cdot CO \cdot N(C_2H_5)_2](H_2N)C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 4-[Acetyläthylamino]-phenol (Bd. XIII, S. 467) durch aufeinanderfolgendes Sulfurieren, Nitrieren und Reduzieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 167258; C. 1906 I, 1123). — Verwendung zur Darstellung von Monoazofarbstoffen: C. & Co.

Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 239). Vgl. auch S. 814, 817.

**4-Chlor-2(?)-amino-phenol-sulfonsäure-(3)<sup>1)</sup>**  $C_6H_4ONClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 4-Chlor-2-nitro-phenol (Bd. VI, S. 238) mit Sulfiten oder Disulfiten (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 135014, 148198; C. 1902 II, 1086; 1904 I, 413). — Prismatische Nadelchen (aus Wasser). 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 1,24 Tle., bei 95° 4,50 Tle. (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 148198). Wenig löslich in Alkohol; die mit Essigsäure schwach angesäuerte Lösung des Natriumsalzes wird durch Eisenchlorid tief braun gefärbt (I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 135014, 148198. — Salze: I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung. Ammoniumsalz. Spieße. — Natriumsalz. Blättchen (aus Wasser). In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. — Kupfersalz. In Wasser löslich. — Das Bariumsalz und Calciumsalz sind in heißem Wasser etwas löslich.



**4-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_4O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 4-Nitro-phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 240) mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 150962; C. 1904 I, 1235). Durch Diazotieren der Phenylendiamin-(1,4)-sulfonsäure-(2) (S. 713) und Verkothen der erhaltenen Diazoverbindung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 160170; C. 1905 I, 1448). Durch Spaltung der aus diazotiertem Anilin und Phenol-sulfonsäure-(3) erhältlichen Azoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (SCHULTZ, STÄBLE, J. pr. [2] 69, 336). — Nadeln mit 1 H<sub>2</sub>O (aus Wasser). Schwärzt sich bei 270°, bläht sich bei 285° auf; 100 Tle. Wasser lösen bei 14° ca. 2 Tle.; unlöslich in kaltem Alkohol und Äther, leicht löslich in Ammoniak oder Alkalien; die alkal. Lösungen färben sich dunkelrotbraun; Eisenchlorid färbt die neutrale Lösung bräunlichviolett (SCH., Str.). — Reduziert ammoniakalische Silberlösung schon in der Kälte (SCH., Str.). Energische Oxydation führt zu Chinon (SCH., Str.). Überschüssiges Brom bewirkt in der Hitze Bildung von Bromanil (Bd. VII, S. 642) (SCH., Str.). Bei der Einw. von 8 g Brom auf eine wäßrige, mit Eis gekühlte Lösung von 10 g der Säure entsteht eine geringe Menge von Chinarsulfonsäure (Bd. XI, S. 330); Chinarsulfonsäure bildet sich auch in geringer Menge bei der Einw. von Bleidioxid und verd. Schwefelsäure (SCH., Str.). Beim Behandeln mit Natriumnitrit und verd. Schwefelsäure sowie bei der Einw. verd. Salpetersäure entsteht 4-Diazo-phenol-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) (SCH., Str.). —  $KC_6H_4O_2NS + C_6H_4O_2NS$ . Rautenförmige Krystalle. Schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH., Str.). —  $KC_6H_4O_2NS$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (SCH., Str.). —  $Ba(C_6H_4O_2NS)_2$ . Beiderseits zugespitzte Prismen. Sehr leicht löslich in Wasser und heißem Alkohol, unlöslich in kaltem Alkohol (SCH., Str.).



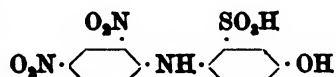
<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund einer Privatmitteilung der I. G. Farbenindustrie A. G.

**4-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-anisol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_7O_4NS = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem p-Anisidin (Bd. XIII, S. 435) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 146655; C. 1908 II, 1301). Durch Kochen von 4-Nitro-anisol (Bd. VI, S. 230) mit Disulfit (A.-G. f. A.). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Leicht löslich.

**4-Amino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-phenetol-sulfonsäure-(3)**  $C_9H_{11}O_4NS = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem p-Phenetidin (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 146655; C. 1908 II, 1301). Durch Kochen von 4-Nitro-phenetol (Bd. VI, S. 231) mit Disulfit (A.-G. f. A.). — Krystalle (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Krystalle (aus konzentrierter wäßriger Lösung). Leicht löslich.

**4-Amino-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 4-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(3)**  $C_{13}H_{11}O_4NS = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen des sauren Sulfats des 4-Amino-diphenyläthers (Bd. XIII, S. 438) auf 180° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 169357; C. 1906 I, 1307). — Schwer löslich in Wasser. — Natriumsalz. Schwer löslich in Wasser. — Kupfersalz. Gelblichgrüne Flocken. — Calciumsalz. Schwer löslich. — Bariumsalz. Sehr schwer löslich.

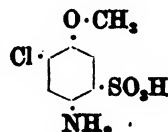
**2',4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(3)**  $C_{12}H_9O_6N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(3) mit 4-Chlor-1,3-dinitrobenzol in Gegenwart von Natriumacetat- oder Sodaaflösung (KALLÉ & Co., D. R. P. 143494; C. 1908 II, 405). — Beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelnatrium entsteht ein schwarzer Schwefelfarbstoff.



**4-Oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3)**  $C_{14}H_{19}O_4N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Einw. von schwefliger Säure oder von sauren  $(CH_3)_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot OH$  Sulfiten auf Phenolblau (Bd. XIII, S. 88) (GIRY & Co., D. R. P. 132221; C. 1902 II, 81). — Löslich in Wasser in jedem Verhältnis, leicht löslich in heißem Alkohol.

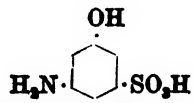


**6-Chlor-4-amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Chlor-4-amino-anisol-sulfonsäure-(3)**  $C_7H_6O_4NCIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen des sauren Sulfats des 2-Chlor-4-amino-anisols (Bd. XIII, S. 511) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 198469; C. 1908 I, 2120). — Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

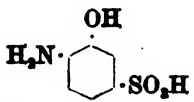


**6-Chlor-4-amino-1-äthoxy-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Chlor-4-amino-phenetol-sulfonsäure-(3)**  $C_9H_9O_4NCIS = H_2N \cdot C_6H_3Cl(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen des sauren Sulfats des 2-Chlor-4-amino-phenetols (Bd. XIII, S. 511) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 198469; C. 1908 I, 2120). — Schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser.

**5-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3), 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(3), Aminophenolsulfonsäure V**  $C_6H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch 7-stdg. Erhitzen von Anilin-disulfonsäure-(3,5) (S. 779) mit Natronlauge auf 220° (OEHLER, D. R. P. 79120; Frdl. 4, 112). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäßr. Lösung schwach bräunlichrot. — Wird von Salzsäure bei 200° nicht zersetzt. — Natriumsalz. Blättchen mit 2 H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Wasser. — Bariumsalz. Nadeln oder Blättchen. Schwer löslich in Wasser.

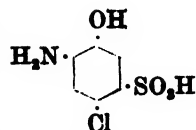


**6-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Amino-phenol-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Benzoxazon (Syst. No. 4278) durch Sulfurieren und Kochen der entstandenen Benzoxazon-sulfonsäure-(6)  $HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot \text{NH} \cdot CO$  (Syst. No.



4333) mit Natronlauge am Rückflußkühler (CASSILLA & Co., D. R. P. 197496; C. 1908 I, 1656). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser. — Läßt sich durch Diazotieren und Verkothen der Diazolösung mit Alkohol in Phenol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 239) überführen. — Natriumsalz. Leicht löslich.

**4-Chlor-6-amino-phenol-sulfonsäure-(3)**  $C_6H_4O_2NCIS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Sulfurierung von 5-Chlor-benzoxazolon  $C_6H_4Cl \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 4278) oder 5-Chlor-2-methyl-benzoxazol

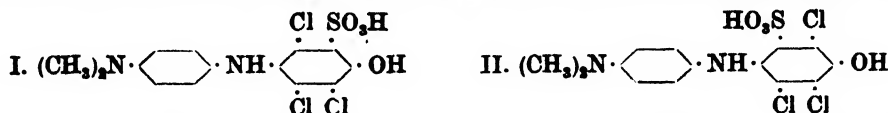


$C_6H_4Cl \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C} \cdot \text{CH}_3$  (Syst. No. 4195) und Verseifung der entstandenen

Sulfonsäuren (BAYER & Co., D. R. P. 194935; C. 1906 I, 1114). — Schwer löslich in kaltem Wasser.

**Aminoderivat der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(2) oder der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(3).**

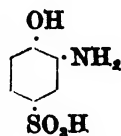
**2.5.6- oder 3.5.6-Trichlor-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin-sulfonsäure-(3 oder 2)**  $C_{14}H_{11}O_2N_2Cl_3S$ , Formel I oder II. B. Entsteht, neben 2.3.6- oder 2.3.5-Trichlor-4-oxy-4'-dimethylamino-diphenylamin (Bd. XIII, S. 515), beim Leiten von schwefliger Säure durch ein Gemenge von 1 Tl. 2.3.5-Trichlor-chinon-mono-[4-dimethylamino-anil] (Bd. XIII, S. 89) und 50 Tln. Wasser unter Erwärmen; der gebildete Niederschlag wird unter



Erwärmen in wäBr. Ammoniak gelöst; beim Kochen der Lösung fällt zunächst das Trichlor-oxy-dimethylamino-diphenylamin aus (SCHMITT, ANDRESEN, *J. pr.* [2] 24, 442). — Blättchen. Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, Benzol. Unlöslich in verdünnten Säuren. Löslich in konz. Schwefelsäure und daraus durch Wasser unverändert fällbar. Die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich. — Bariumsalz. Krystalle (aus Wasser). In kaltem Wasser schwer löslich.

**Aminoderivate der 1-Oxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241). Vgl. auch S. 817.**

**2-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)**, Aminophenolsulfonsäure II  $C_6H_4O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 2-Nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 245) mit Zinn und Salzsäure (POST, A. 205, 52). Beim Erwärmen von 2-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 354) mit rauchender Schwefelsäure (POST). — Farblose Rhomboeder mit  $\frac{1}{2}$   $H_2O$ . Monoklin prismatisch (LEVIN, *J.* 1882, 1010; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 4, 337). Nicht schmelzbar (POST). Löslich in 100 Tln. Wasser von 14° (POST; G. SCHULTZ, STÄBLE, *J. pr.* [2] 69, 337). Elektrolytische Dissoziationskonstante  $k$  bei 25°:  $9,41 \times 10^{-8}$  (EDEMERSBACH, *Ph. Ch.* 11, 612). Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäBrige Lösung der Säure intensiv kirschrot, später braun (OEHLER, D. R. P. 79120; *Frdl.* 4, 113). — Liefert beim Diazotieren 2-Diazo-phenol-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) (BENNEWITZ, *J. pr.* [2]



8, 53). Liefert mit Phosgen Benzoxazolon-sulfonsäure-(5)  $\text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 4333) (Höchstes Farbw., D. R. P. 188378; C. 1907 II, 1467). — Dient zur Darstellung des Azofarbstoffs Diamantschwarz (*Schulz, Tab.* No. 157); über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. ferner *Schulz, Tab.* No. 154, 155, 156; OEHLER, D. R. P. 45994; *Frdl.* 2, 319; ERDMANN, BOEGMANN, D. R. P. 78409; *Frdl.* 4, 785; BAYER & Co., D. R. P. 164317, 164318, 164319, 164516, 166768, 174557, 180481; C. 1905 II, 1564, 1565; 1906 I, 519; II, 1540; 1907 I, 1368; Höchstes Farbw., D. R. P. 160040; C. 1905 I, 1288; GEIGY & Co., D. R. P. 163054; C. 1905 II, 1143.

**2-Amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-anisol-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_7O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-anisol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 246) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] 74, 98). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Die wäBr. Lösung färbt sich durch Oxydation braun, mit verdünnter neutraler Eisenchloridlösung bordeauxrot und reduziert Silbernitratlösung.

**2-Amino-1-phenoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2-Amino-diphenyläther-sulfonsäure-(4)**  $C_{13}H_{11}O_2NS = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot C_6H_5) \cdot SO_3H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-diphenyläther-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 246) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 156156; C. 1904 II, 1674). — Blättchen. Ziemlich schwer löslich in Wasser (B. A. S. F.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F. Verwendung zur Darstellung eines Farbstoffs der Triphenylmethanreihe: Akt.-Gas. f. Anilinf., D. R. P. 171684; C. 1906 II, 645.

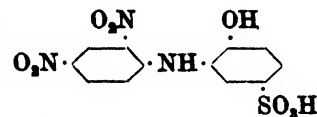
**2-Amino-1-o-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)**  $C_{13}H_{11}O_2NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von o-Toluolsulfochlorid auf 2-Nitro-

phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 245) in sodaalkalischer Lösung und Reduktion der erhaltenen 2-Nitro-1-o-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 195226; C. 1908 I, 1224). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co.

**2-Amino-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4)**  $C_{12}H_{11}O_6NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Durch Reduktion von 2-Nitro-1-p-toluolsulfonyloxy-benzol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 246) mit Eisen und Essigsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 195226; C. 1908 I, 1224). — Krystalle. — Liefert mit salpetriger Säure eine nahezu unlösliche schwach gelblich gefärbte Diazoverbindung. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co. — Natriumsalz. Blättchen. Löslich in heißem Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.

**2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4)-anilid**  $C_{12}H_{11}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_3 \cdot NH \cdot C_6H_5$ . B. Durch Erwärmen von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Phosphorpentachlorid und Hinzufügen von Anilin zu dem Reaktionsprodukt (Post, A. 205, 58, 61). — Nadeln (aus verd. Alkohol). F: 205°. Unlöslich in Äther und Petroläther, leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig.

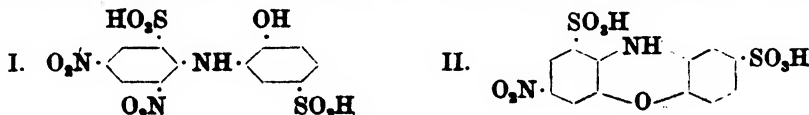
**2,4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-sulfonsäure-(5)**  $C_{12}H_9O_6N_3S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit der äquimolekularen Menge 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol beim Erhitzen in Sodalösung (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113795; C. 1900 II, 797). — Beim Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali entsteht ein grünschwarzer Baumwollfarbstoff. — Natriumsalz. Gelbrote Kryställchen.



**2-Benzamino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $C_{13}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erwärmen von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Benzoylchlorid auf dem Wasserbade (Post, A. 205, 56, 59). —  $NaC_{13}H_{10}O_4NS + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. Verwittert beim Liegen an der Luft. Verliert das Krystallwasser vollständig über Schwefelsäure. Leicht löslich in Alkohol und Wasser. —  $Ca(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Krystalle. Verliert das Krystallwasser bei 160°. Ziemlich schwer löslich in Alkohol und Wasser. —  $Sr(C_{13}H_{10}O_4NS)_2 + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Schuppen. Verliert das Krystallwasser bei 160°. Ziemlich schwer löslich in Wasser und Alkohol. —  $Ba(C_{13}H_{10}O_4NS)_2$ . Krystalle. Schwer löslich in Wasser und Alkohol.

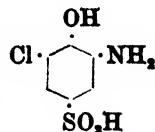
**N,N'-Oxalyl-bis-[2-amino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4P)], N,N'-Oxalyl-bis-[2-amino-anisol-sulfonsäure-(4P)], N,N'-Bis-[2-methoxy-5(P)-sulfo-phenyl]-oxamid**  $C_{16}H_{16}O_{10}N_4S_4 = [-CO \cdot NH \cdot C_6H_3(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H]_2$ . B. Bei kurzem Erhitzen von Oxalsäure-bis-[(2-methoxy-phenylimid)-chlorid] (Bd. XII, S. 374) mit konz. Schwefelsäure (BAUER, B. 42, 2115). Beim Erwärmen von Oxalsäure-di-o-anisid (Bd. XIII, S. 374) mit konz. Schwefelsäure (B.). — Haarförmige Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser). Schmilzt bei 271° unter Aufschäumen. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in den übrigen Lösungsmitteln. Gibt mit Eisenchlorid und anderen Metallsalzen Niederschläge. —  $(NH_4)_2C_{16}H_{14}O_{10}N_4S_4 + 2 H_2O$ . Weiße Prismen (aus Wasser). Verliert bei 115° im Vakuum das Krystallwasser.

**4,6'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-disulfonsäure-(5,2')**  $C_{12}H_9O_6N_3S_2$ , Formel I. B. Durch Kondensation von 2-Chlor-3,5-dinitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 79) mit



2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 200736; C. 1908 II, 839). — Liefert beim Erwärmen mit verd. Natronlauge 7-Nitro-phinoxazin-disulfonsäure-(3,5) (Formel II) (Syst. No. 4333).

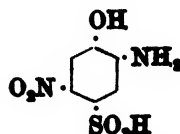
**6-Chlor-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_4O_4NClS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-Chlor-2-nitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) mit Eisenpulver und Essigsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 124790; C. 1901 II, 1105). — Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (B. A. S. F.). — Liefert mit Phosgen 7-Chlor-



benzoxazolon-sulfonsäure-(5)  $HO_3S \cdot C_6H_4Cl \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{smallmatrix} \cdot CO$  (Syst. No. 4333) (Höchstler Farbw., D. R. P. 197807; C. 1908 I, 1812). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F.

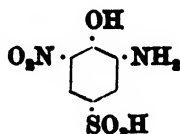


**5-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man führt 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) durch Einleiten von Phosgen in die kalte Lösung des basischen Natriumsalzes in Benzoxazolon-sulfonsäure-(5)  $HO_2S \cdot C_6H_3 \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No. 4333)



über, nitriert diese mit Salpeterschwefelsäure bei 5–10° und zersetzt die entstandene 6-Nitro-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) mit Natronlauge von 40° B $\epsilon$  bei 90° (Höchstler Farbw., D. R. P. 188378; *C.* 1907 II, 1467). — Gelbe Krystalle. Leicht löslich in Wasser.

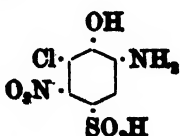
**6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_4O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion der 2,6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) mit Schwefelammonium (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 121427; *C.* 1901 I, 1396) oder Schwefelnatrium (Höchstler Farbw., D. R. P. 148213; *C.* 1904 I, 414). Durch Behandeln von 2-Amino-phenol-sulfonsäure-(4) mit Salpeterschwefelsäure bei 0–3°



(Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 93443; *Frdl.* 4, 765). — Priemen. Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit rotgelber Farbe; schwer löslich in Alkohol mit gelber Farbe; Eisenchlorid färbt die wäsr. Lösung schmutzig grüngelb (Ges. f. chem. Ind.). — Bildet auf Wolle einen ockerfarbenen, seifenechten Chromlack (Möhlau, Stremmig, *C.* 1904 II, 1352). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 159; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 93443; H. F., D. R. P. 127419, 143892, 148213, 160040; *C.* 1902 I, 151; 1903 II, 610; 1904 I, 414; 1905 I, 1288; B. A. S. F., D. R. P. 118266, 121427, 125491; *C.* 1901 I, 653, 1396; II, 1186; OEHLEB, D. R. P. 158149; *C.* 1905 I, 574; Soc. St. Denis, D. R. P. 169579; *C.* 1906 I, 1721; BAYER & Co., D. R. P. 157786, 164317, 164319, 166768, 174557; *C.* 1905 I, 481; II, 1564, 1565; 1906 I, 519; II, 1540; Chem. Fabr. Griseheim-Elektron, D. R. P. 171904; *C.* 1906 II, 643. — Natriumsalz. Rotbraune Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser mit ziegelroter Farbe (Ges. f. chem. Ind.). — Kaliumsalz. Braune Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser mit bräunlichgelber Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 121427). — Kupfersalz. Grüne Nadeln (Ges. f. chem. Ind.). — Bariumsalz. Rotbraune Blättchen. Ziemlich leicht löslich in Wasser mit rotgelber Farbe (Ges. f. chem. Ind.). — Bleisalz. Gelbe Nadeln. Schwer löslich (Ges. f. chem. Ind.).

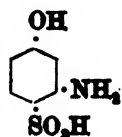
**6-Nitro-2-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $C_8H_8O_4N_2S$  =  $CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Nitrieren der (nicht näher beschriebenen) 2-Acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) oder durch Acetylieren der 6-Nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) (s. o.) (KALLM & Co., D. R. P. 183853; *C.* 1907 II, 764). — Bei der Reduktion mit Eisen und Essigsäure entsteht 2-Amino-6-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 817).

**6-Chlor-5-nitro-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $C_6H_3ClO_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 6-Chlor-2-amino-phenol-sulfonsäure-(4) in alkal. Lösung mit Phosgen, nitriert die gebildete 7-Chlor-benzoxazolon-sulfonsäure-(5)  $HO_2S \cdot C_6H_2Cl \begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{CO}$  (Syst. No.



4333) mit Salpeterschwefelsäure und kocht die entstandene 7-Chlor-6-nitro-benzoxazolon-sulfonsäure-(5) mit Kalkmilch (Höchstler Farbw., D. R. P. 197807; *C.* 1906 I, 1812). — Die Alkalisalze bilden goldgelbe Blättchen, die in Alkalien mit dunkelgelbroter Farbe löslich sind.

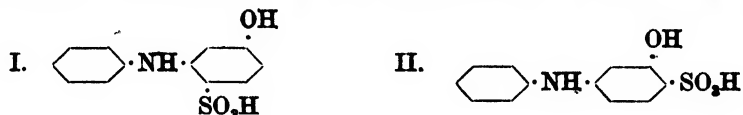
**3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(4), Aminophenolsulfonsäure III**  $C_6H_5O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, *B.* 39, 3345. — *B.* Aus Anilindisulfonsäure-(2,5) (S. 780) durch Alkalischemelze (OEHLEB, D. R. P. 74111; *Frdl.* 3, 58). — Blättchen, Nadeln oder derbe prismatische Krystalle (aus Wasser).



MAßig löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem (OEHLEB, D. R. P. 74111). Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäsr. Lösung der Säure sehr schwach rötlich (OEHLEB, D. R. P. 79120; *Frdl.* 4, 113). — Läßt sich durch Diazotieren und Erhitzen der entstandenen Diazoverbindung mit Alkohol und Kupferpulver bis zum Sieden in Phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 241) überführen (ANDRÉ, Dissertation [Bonn 1909], S. 18). Wird bei 5-stdg. Erhitzen mit Schwefelsäure von 66° B $\epsilon$  im kochenden Wasserbade in 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 810) umgewandelt (OEHLEB, D. R. P. 70788; *Frdl.* 3, 59; ANDRÉ, S. 20). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 180° oder bei der trocknen Destillation des Natriumsalzes mit Calciumhydroxyd entsteht 3-Amino-phenol (Bd. XIII, S. 401) (ANDRÉ, S. 16, 17, 19; vgl. OEHLEB, D. R. P. 74111). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 339, 481; OEHLEB, D. R. P. 71182, 71228, 71229, 71230, 86009; *Frdl.* 3, 645, 647, 693; 4, 976; BAYER & Co., D. R. P. 78625; *Frdl.* 4, 924; Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P.

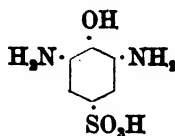
119829; *C.* 1901 I, 1027. —  $\text{NaC}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS} + 3 \text{H}_2\text{O}$  (ANDRÉ, S. 15). Krystalle (aus 20%igem Alkohol). Verliert bei  $105^\circ$  das Krystallwasser (ANDRÉ, S. 15). Leicht löslich in Wasser (OE., D. R. P. 74111). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS})_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$  (ANDRÉ, S. 15; vgl. dagegen OE., D. R. P. 74111). Krystalle (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser (OE., D. R. P. 74111).

**3 - Anilino - phenol - sulfonsäure - (4), 3 - Oxy - diphenylamin - sulfonsäure - (6)**  
 $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS}$ , Formel I. Die von der Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 76415; *Frdl.* 4, 87 als solche



beschriebene Verbindung ist von LEONHARDT & Co., D. R. P. 245230; *Frdl.* 10, 854; *C.* 1912 I, 1347 als 5-Anilino-phenol-sulfonsäure-(2) (Formel II) (S. 811) erkannt worden.

**2,6-Diamino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2,6-Diamino-phenol-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2,6-Dinitro-phenol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 247) (Höchstes Farbw., D. R. P. 147880; *C.* 1904 I, 135) mit Zinkstaub und Salzsäure (H. F., D. R. P. 148212; *C.* 1904 I, 487). — Weiße Krystallflitter. Verlauf der Leitfähigkeit während des Neutralisierens („Leitfähigkeitstiteration“) als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, *Ph. Ch.* 63, 741. — Oxydationsmittel färben die Lösung der Säure tiefbraun (H. F., D. R. P. 148212). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. *Schultz, Tab.* No. 288, 289; H. F., D. R. P. 148212, 165575; *C.* 1904 I, 487; 1906 I, 110.



**2,6-Diamino-1-methoxy-benzol-sulfonsäure-(4), 2,6-Diamino-anisol-sulfonsäure-(4)**  $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S} = (\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3(\text{O}\cdot\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Reduktion von 2,6-Dinitro-anisol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 242) in saurer oder neutraler Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 148085; *C.* 1904 I, 135). — Farblose Nadeln. In kaltem Wasser schwer löslich. — Wird durch salpetrige Säure in 2,6-Bis-diazo-phenol-sulfonsäure-(4) verwandelt.

**2 - Amino - 6 - acetamino - phenol - sulfonsäure - (4)**  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_5\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{NH})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Reduktion von 6-Nitro-2-acetamino-phenol-sulfonsäure-(4) (S. 816) (CASSELLA & Co., D. R. P. 167257; *C.* 1906 I, 1123) mit Eisen und Essigsäure (KALLE & Co., D. R. P. 182853; *C.* 1907 II, 764).

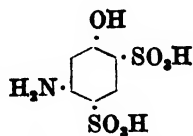
Aminoderivate, von denen es unbestimmt ist, von welcher Oxybenzolsulfonsäure sie abzuleiten sind.

**3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(x) von Klappert, 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(x) von Klappert**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NS} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 3-Nitro-phenol (Bd. VI, S. 222) in alkohol.-schwefelsaurer Lösung (KLAPPERT, *Z. El. Ch.* 8, 792). — Weiße Nadeln (aus Wasser oder verd. Alkohol). Löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. — Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen. Reduziert alkal. Silberlösung beim Erwärmen.

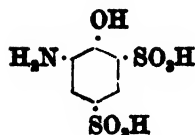
**3-Amino-1-oxy-benzol-sulfonsäure-(x) von Gnehm, Knecht, 3-Amino-phenol-sulfonsäure-(x) von Gnehm, Knecht**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_4\text{NS} = \text{H}_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\cdot\text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Reduktion von 3-Nitro-phenol-sulfonsäure-(x) (Bd. XI, S. 250) mit Zinn und Salzsäure (GNEHM, KNECHT, *J. pr.* [2] 73, 531). — Weiße Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. Wird durch verdünnte Eisenchloridlösung intensiv weinrot gefärbt. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS})_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Bräunliche Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser mit neutraler Reaktion.

#### Aminoderivate von Disulfonsäuren des Oxybenzols.

**5-Amino-1-oxy-benzol-disulfonsäure-(2,4), 5-Amino-phenol-disulfonsäure-(2,4)**  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 8–10-stdg. Erhitzen von 3 kg des Dinatriumsalzes der Resorcin-disulfonsäure-(4,6) (Bd. XI, S. 299) mit 1 kg Salmiak und 6 kg 15%igem Ammoniak bei 35–40 Atm. (BAYER & Co., D. R. P. 83447; *B.* 28 Ref., 963). — Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf  $100^\circ$  entsteht 5-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 810) (B. & Co., D. R. P. 84143; *Frdl.* 4, 113). — Mononatriumsalz. Krystalle (aus salzsäurehaltigem Wasser) (B. & Co., D. R. P. 83447).



**6-Amino-1-oxyl-benzol-disulfonsäure-(2.4)**, **6-Amino-phenol-disulfonsäure-(2.4)** <sup>1)</sup>  $C_6H_5O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farb., D. R. P. 95942; *Fröhl.* 5, 534; BAYER & Co., D. R. P. 157786, 164317, 164319, 174557; C. 1905 I, 481; II, 1564, 1565; 1906 II, 1540.



**[4-Amino-phenol]- $\alpha$ -disulfonsäure**  $C_6H_5O_2NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4(OH)(SO_3H)_2$  [vielleicht **4-Amino-phenol-disulfonsäure-(2.6)**; vgl. hierzu JÄGER, D. R. P. 210702; C. 1909 II, 244]. B. Das saure Natriumsalz wird erhalten durch Kochen von 4-Nitroso-phenol (Chinonmonoxim; Bd. VII, S. 622) in Natriumdisulfitlösung mit konz. Salzsäure, neben 4-Amino-phenol-sulfonsäure-(2) (S. 806) (GEIGY & Co., D. R. P. 71368; *Fröhl.* 3, 57). Das saure Natriumsalz entsteht auch durch 1—2-stdg. Kochen einer Lösung von salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin (Bd. XII, S. 677) in Natriumdisulfitlösung mit konz. Salzsäure (G. & Co., D. R. P. 65236; *Fröhl.* 3, 56). Man erhitzt Azoxybenzol (Syst. No. 2207) mit 10 Tln. rauchender Schwefelsäure 2—3 Stdn. bei ca. 150° und behandelt die dabei als Hauptprodukt entstehende Trisulfonsäure  $C_{12}H_{10}O_6N_2S_3$  (s. bei Azoxybenzol; Syst. No. 2207) mit Schwefelammonium (WILSING, A. 215, 229, 236). — Seideglänzende zerfließliche Nadeln. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther (W.). Mit Eisenchlorid entsteht eine violette (W.; G. & Co., D. R. P. 65236), bald mißfarbig werdende Färbung (G. & Co., D. R. P. 65236). Die verdünnte alkalische Lösung der Säure zeigt eine blaue Fluorescenz (W.; G. & Co., D. R. P. 65236), die nach längerem Stehen verschwindet (W.). — Liefert mit salpetriger Säure die entsprechende Diazophenoldisulfonsäure (Syst. No. 2202), die beim Kochen mit Wasser in  $\gamma$ -Hydrochinon-disulfonsäure (Bd. XI, S. 301) übergeht (W.). Läßt sich durch gemeinsame Oxydation mit 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) und Verkochen des Reaktionsproduktes in Gegenwart von Oxydationsmitteln in eine Oxy-amino-methylphenazin-disulfonsäure  $(HO_2S)_2(HO)C_6H_4 \begin{smallmatrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{smallmatrix} C_6H_4(CH_3) \cdot NH_2$  (Syst. No. 3781) überführen

(JÄ.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 70612, 81109; *Fröhl.* 3, 555; 4, 798; vgl. *Schultz*, Tab. No. 158. —  $NH_4C_6H_5O_2NS_2 + H_2O$ . Rötliche Prismen. Ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W.). — Saures Natriumsalz. Nadeln (G. & Co., D. R. P. 65236, 71368). —  $KC_6H_5O_2NS_2 + H_2O$ . Gelbliche bis rötliche Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (W.). —  $PbC_6H_5O_2NS_2 + H_2O$ . Blättchen. Fast unlöslich in Wasser (W.; G. & Co., D. R. P. 65236) und Essigsäure (G. & Co., D. R. P. 65236), leicht löslich in verd. Salpetersäure (W.).

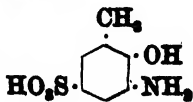
**[4-Amino-phenol]- $\beta$ -disulfonsäure**  $C_6H_5O_2NS_2 = H_2N \cdot C_6H_4(OH)(SO_3H)_2$  [vielleicht **4-Amino-phenol-disulfonsäure-(3.5)**; vgl. hierzu JÄGER, D. R. P. 210702; C. 1909 II, 244]. B. Man erhitzt eine Lösung von salzsaurem 4-Nitroso-dimethylanilin in Natriumdisulfit zum Kochen und dampft so lange ein, bis die Temperatur auf etwa 115—120° gestiegen ist, läßt dann erkalten und versetzt mit etwas Wasser und ca. dem gleichen Volumen konz. Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 65236; *Fröhl.* 3, 56). — Nadeln oder Prismen. Leicht löslich in warmem, schwerer in kaltem Wasser; die verdünnte alkalische Lösung fluoresciert blau; gibt mit Bleizucker keine Fällung, mit Eisenchlorid eine violette-schwarze unbeständige Färbung (G. & Co.). — Läßt sich im Gegensatz zu der isomeren  $\alpha$ -Disulfonsäure (s. o.) nicht durch gemeinsame Oxydation mit 2.4-Diamino-toluol (Bd. XIII, S. 124) in ein Phenazinderivat überführen (JÄ.). — Saures Natriumsalz. Kurze Prismen (G. & Co.).

## 2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_7H_9O$ .

1. **Aminoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-1-methyl-benzols**  $C_7H_9O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 349).

Aminoderivate der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 254).

**3-Amino-2-oxyl-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5)**, **6-Amino-o-kresol-sulfonsäure-(4)** <sup>2)</sup>  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. Bei der Reduktion von 3-Nitro-2-oxyl-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 255) mit Zinnchlorür und Salzsäure (G. SCHULTZ, B. 40,

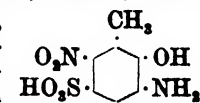


<sup>1)</sup> Über diese Verbindung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] SAKELLARIOS, B. 55, 2849.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „o-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

4322), Eisen und Salzsäure oder Schwefelnatrium (OEHLER, D. R. P. 45994; *Frdd.* 2, 320). — Weiße Nadeln mit  $\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O (G. SCH.). Schwer löslich in kaltem Wasser (OE., D. R. P. 45944; Höchster Farb., D. R. P. 134163; C. 1902 II, 919). Gibt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung (G. SCH.; vgl. OE., D. R. P. 45994, 79120; *Frdd.* 2, 320; 4, 113). — Liefert mit Phosgen 7-Methyl-benzoxazon-sulfonsäure-(5) HO<sub>2</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) $\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ CO (Syst. No. 4333) (H. F., D. R. P. 197807; C. 1906 I, 1812). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen vgl. OE., D. R. P. 45994; H. F., D. R. P. 134163, 160040; C. 1902 II, 919; 1905 I, 1288; BAYER & Co., D. R. P. 166768, 174557, 180481; C. 1906 I, 519; II, 1540; 1907 I, 1368.

6-Nitro-3-amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5), 3-Nitro-6-amino-o-kresol-sulfonsäure-(4)<sup>1)</sup> C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S, s. nebenstehende Formel. B. Man führt 3-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(5) durch Einleiten von Phosgen in die kalte Lösung des basischen Natriumsalzes in 7-Methyl-benzoxazon-sulfonsäure-(5) HO<sub>2</sub>S·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>) $\begin{smallmatrix} \text{NH} \\ \diagup \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ CO (Syst. No. 4333) über, nitriert diese mit Salpeterschwefelsäure bei 10–20° und kocht die erhaltene 6-Nitro-7-methyl-benzoxazon-sulfonsäure-(5) mit Kalkmilch (Höchster Farb., D. R. P. 197807; C. 1906 I, 1812). — Gelbgefärbte Blättchen. Die Alkalisalze sind leicht löslich.

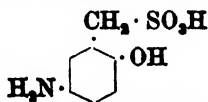


Aminoderivat einer 2-Oxy-1-methyl-benzol-eso-sulfonsäure ungewisser Konstitution.

4-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(x), 5-Amino-o-kresol-sulfonsäure-(x)<sup>1)</sup> C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS = H<sub>2</sub>N·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)(OH)·SO<sub>2</sub>H. B. Bei 6-stdg. Erhitzen von 4-amino-toluol-disulfonsaurem Natrium (aus p-Toluidin durch Sulfurieren erhalten) mit 50%iger Natronlauge auf 200° unter Druck (OEHLER, D. R. P. 74111; *Frdd.* 3, 58). — Blättchen oder derbe Krystalle (aus Wasser). Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wäbr. Lösung der Säure sehr schwach rötlich (OE., D. R. P. 79120; *Frdd.* 4, 113). — Beim Erhitzen mit Salzsäure auf 170° entsteht 4-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol (Bd. XIII, S. 574) (OE., D. R. P. 74111). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: OE., D. R. P. 86009; *Frdd.* 4, 976. — Natriumsalz. Nadeln oder Tafeln mit 1 H<sub>2</sub>O (OE., D. R. P. 74111).

Aminoderivat der 2-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1<sup>1)</sup>) (Bd. XI, S. 255).

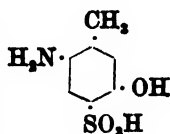
5-Amino-2-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1<sup>1)</sup>), „5-Amino-2-oxy-benzylsulfonsäure“ C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Durch elektrolytische Reduktion von „3-Nitro-benzylsulfonsäure“ (Bd. XI, S. 118) in 85%iger Schwefelsäure (WEISS, REITER, A. 355, 192). Durch Reduktion von „5-Nitro-2-oxy-benzylsulfonsäure“ (Bd. XI, S. 256) mit Zinkstaub in saurer oder alkalischer Lösung oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 150313; C. 1904 I, 1114). — Nadeln (aus Wasser). Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser, sehr leicht in Alkalien (B. & Co., D. R. P. 150313). — Verwendung als photographischer Entwickler: B. & Co., D. R. P. 159874; C. 1905 I, 1200.



2. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 3-Oxy-1-methyl-benzols C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O = CH<sub>3</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>·OH (Bd. VI, S. 373).

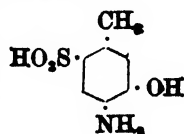
Aminoderivat der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4).

6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(4), 4-Amino-m-kresol-sulfonsäure-(6)<sup>2)</sup> C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Elektrolyse einer Lösung von 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) in konz. Schwefelsäure (GATTERMANN, B. 27, 1938). — Nadeln (aus Natriumacetatlösung). Zersetzt sich beim Erhitzen (G.). — Liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen braunen Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 110881; C. 1900 II, 546).



Aminoderivat der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 256).

4-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6), 6-Amino-m-kresol-sulfonsäure-(4)<sup>2)</sup> C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>4</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Nitro-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 257) mit Zinnchlorür und Salzsäure (G. SCHULTZ, B. 40, 4323). — Krystalle. Sehr wenig löslich in Wasser und den üblichen organischen Mitteln (SCH.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 157786, 164317, 180481; C. 1905 I, 481; II, 1564; 1907 I, 1368.

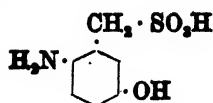


<sup>1)</sup> Benifferung der vom Namen „o-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 349.

<sup>2)</sup> Benifferung der vom Namen „m-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 373.

Aminoderivat der 3-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>).

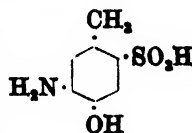
**6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(1<sup>1</sup>), „6-Amino-3-oxy-benzylsulfonsäure“**  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von „2-Nitro-benzylsulfonsäure“ (Bd. XI, S. 118) in 85%iger Schwefelsäure (WEISS, REITER, *A.* 355, 188). — Farblose Nadeln.



**3. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 4-Oxy-1-methyl-benzols**  $C_7H_7O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 389).

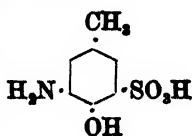
## Aminoderivat der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258).

**5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2), 6-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(3)<sup>1</sup>**  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 258) und Reduktion der erhaltenen Nitroverbindung (Höchstes Farbw., D. R. P. 134163; *C.* 1902 II, 919). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: H. F.

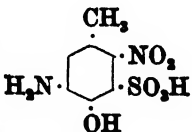


## Aminoderivate der 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259).

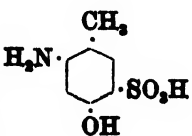
**5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 6-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(2)<sup>1</sup>**  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Nitrierung von 4-Oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 259) und darauffolgende Reduktion der entstandenen Nitroverbindung (OEHLER, D. R. P. 45994; *Frdl.* 2, 319; Höchstes Farbw., D. R. P. 134163; *C.* 1902 II, 919). — Farblose Krystalle (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (H. F., D. R. P. 134163). Eisenchlorid färbt die verdünnte wässrige Lösung schwach grünlich (Ox.). — Die Einw. von Phosgen führt zu 5-Methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(7)  $HO_2S \cdot C_6H_4(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} \rangle CO$  (Syst. No. 4333) (H. F., D. R. P. 197807; *C.* 1908 I, 1812). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: GEMIGY & Co., D. R. P. 163054; *C.* 1905 II, 1143; BAYER & Co., D. R. P. 164319, 175625; *C.* 1905 II, 1565; 1906 II, 1748.



**2-Nitro-5-amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 3-Nitro-6-amino-p-kresol-sulfonsäure-(2)<sup>1</sup>**  $C_7H_7O_2N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man acetyliert 5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), nitriert die Acetylverbindung und verseift (KALLE & Co., D. R. P. 168857; *C.* 1906 I, 1721). Man führt 5-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3) durch Einleiten von Phosgen in die kalte Lösung des basischen Natriumsalzes in 5-Methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(7)  $HO_2S \cdot C_6H_4(CH_3) \langle \begin{smallmatrix} NH \\ O \end{smallmatrix} \rangle CO$  (Syst. No. 4333) über, nitriert diese mit Salpeterschwefelsäure bei 10–20° und kocht die erhaltene 6-Nitro-5-methyl-benzoxazolon-sulfonsäure-(7) mit Kalkmilch (Höchstes Farbw., D. R. P. 197807; *C.* 1908 I, 1812). — Gelbe Blättchen. In Wasser ziemlich leicht löslich (H. F.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: K. & Co.; H. F.



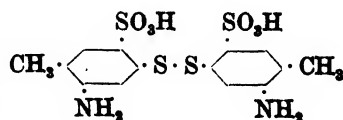
**6-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol-sulfonsäure-(3), 5-Amino-p-kresol-sulfonsäure-(2)<sup>1</sup>**  $C_7H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch 6-stdg. Erhitzen von 6-Amino-toluol-disulfonsäure-(3.4) (S. 782) mit der 2–3-fachen Menge 50%iger Natronlauge auf 200° (OEHLER, D. R. P. 79120; *Frdl.* 4, 113). — Blättchen oder Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. Eisenchlorid färbt die 0,1%ige wässr. Lösung



<sup>1</sup>) Benennung der vom Namen „p-Kresol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 389.

schwach rotviolett. — Durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170—180° entsteht 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol<sup>1)</sup> (F: 157°) (Bd. XIII, S. 598). — Natriumsalz. Tafeln. Verwittert an der Luft.

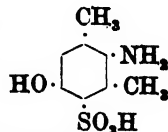
5,5'-Diamino-4,4'-dimethyl-diphenyldisulfid-disulfonsäure-(2,2')  $C_{14}H_{16}O_4N_2S_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 5,5'-Dinitro-4,4'-dimethyldiphenyldisulfid-disulfonsäure-(2,2') (Bd. XI, S. 260) mit Zinnchlorür und Salzsäure (FICHTER, FRÖHLICH, JALON, B. 40, 4422). — Kryställchen (aus Wasser).



### 3. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_8H_{10}O$ .

1. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 5-Oxy-1,3-dimethyl-benzols*  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 492).

2-Amino-5-oxy-1,3-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(4), 4-Amino-symm.-m-xylenol-sulfonsäure-(2)<sup>2)</sup>  $C_8H_{11}O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Neben anderen Produkten bei der Einw. eiskalter stark verdünnter Schwefelsäure auf 2-Hydroxylamino-1,3-dimethyl-benzol (Syst. No. 1935) (BAMBERGER, RISING, A. 316, 304). — Weiße Nadeln (aus Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser und Alkohol, mäßig leicht löslich in siedendem Wasser. — Die alkoh. Lösung färbt sich nach Zusatz von  $\alpha$ -Naphthol beim Schütteln mit Luft blau (Indophenolreaktion). Wird beim Erhitzen mit verd. Salzsäure auf 160° unter teilweiser Verkohlung in Schwefelsäure und 2-Amino-5-oxy-1,3-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 633) zerlegt.



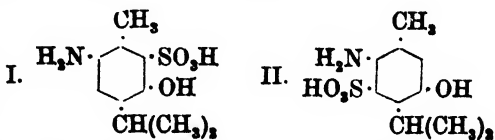
2. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-1,4-dimethyl-benzols*  $C_8H_{10}O = (CH_3)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 494).

3-Nitro-5-amino-2-methoxy-1,4-dimethyl-benzol-sulfonsäure-(6), 6-Nitro-4-amino-p-xylenolmethyläther-sulfonsäure-(3)<sup>3)</sup>  $C_8H_{11}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Ammoniumhydrosulfid auf 3,5,6-Trinitro-2-methoxy-1,4-dimethyl-benzol (Bd. VI, S. 497) (BLANKSMA, R. 24, 50). — Farblose Krystalle. F: 252° (Zers.). — Liefert beim Erhitzen mit Wasser auf 180° 3-Nitro-5-amino-2-methoxy-1,4-dimethyl-benzol (Bd. XIII, S. 635).



### 4. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 3-Oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzols $C_{10}H_{14}O = (CH_3)_2CH \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot OH$ (Bd. VI, S. 532).

6-Amino-3-oxy-1-methyl-4-isopropyl-benzol-sulfonsäure-(2 oder 5), 4-Amino-thymol-sulfonsäure-(2 oder 5)<sup>4)</sup>  $C_{10}H_{15}O_4NS$ , Formel I oder II. B. Entsteht neben einem bei 169—170° schmelzenden krystallinischen Körper beim Übergießen von Thymochinon-chlorimid-(1) (Bd. VII, S. 663) mit einer konz. Natriumdisulfidlösung (ANDRESEN, J. pr. [2] 23, 193). — Nadeln oder Prismen (aus Wasser). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser; sehr leicht löslich in Ammoniak.



<sup>1)</sup> Nach den nach dem Literatur-Schluss-termin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeiten von BAMBERGER, BLANGY (A. 390, 172 Anm. 1) und JACOBS, HEIDELBERGER, ROLF (Am. Soc. 41, 459) schmilzt 2-Amino-4-oxy-1-methyl-benzol bei 157°.

<sup>2)</sup> Benennung der vom Namen „symm.-m-Xylenol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 492.

<sup>3)</sup> Benennung der vom Namen „p-Xylenol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 494.

<sup>4)</sup> Benennung der vom Namen „Thymol“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. VI, S. 532.



## b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_{10}H_{2n-12}O$ .

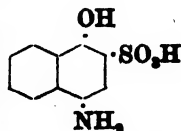
### Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_{10}H_8O$ .

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins*  $C_{10}H_8O = C_{10}H_7 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 596). Vgl. auch No. 3, S. 853.

#### Aminoderivate von Monosulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

##### Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269).

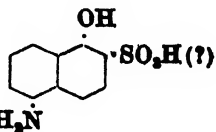
**4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man verreibt salzsaures 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667) mit rauchender Schwefelsäure (10%  $SO_3$ ) (SEIDEL, *B.* 25, 424). Aus dem Kaliumsalz der 4-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 334) mit Zinnchlorür + Salzsäure (CONRAD, FISCHER, *A.* 273, 114). Durch Kuppeln von diazotiertem Anilin mit Naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 269) und Reduktion der entstanden 4-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2159) mit Zinnchlorür (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* 25, 1403). Beim Versetzen einer eisessigsauren Lösung von Naphthochinon-(1.4)-monochlorimid (Bd. VII, S. 726) mit wäbr. Natriumdisulfidlösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 239). — Nadeln (aus wäbr. Natriumsulfidlösung). Sehr wenig löslich in Wasser (S.). Die Lösung in Natriumsulfidlösung fluoresciert dunkelgrün, die Lösung in Alkalien ist rein grasgrün, wird aber sehr schnell mißfarben und braun (S.). — Bei längerem Stehen einer Lösung von 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) in Natriumacetatlösung scheidet sich die Verbindung  $C_{20}H_{14}O_2N_2S$  (s. u.) ab (S.). Salpetersäure (D: 1,3) oxydiert erst zu Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 333), dann zu Phthalsäure (S.; C., Fl.). Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) entsteht auch beim Einleiten von nitrosen Gasen in die alkoholische Suspension trockner 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2); wendet man die letztere feucht an, so erhält man 4-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (Syst. No. 2202) (S.).



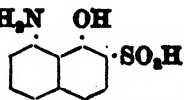
Verbindung  $C_{20}H_{14}O_2N_2S$ . *B.* Man läßt 32 g 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) und 170 g Natriumacetat, in Wasser zu 9 l gelöst, 14 Tage lang stehen (SEIDEL, *B.* 25, 429). — Violette Nadeln (aus Alkohol); die Verbindung nimmt in mit Wasserdampf gesättigter Luft 5 Mol Wasser auf, die sie an trockner Luft teilweise verliert. Ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol, schwer in kaltem Alkohol und heißem Eisessig, unlöslich in Wasser, Chloroform und Benzol.

**5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2P), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2P)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel.

*B.* Durch Eintragen von schwefelsaurem 5-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670) in konz. Schwefelsäure (Akt.-Ges. f. Anilin-., D.R.P. 68564; *Frdl.* 3, 486). — Nadeln (aus Wasser). 1 Tl. löst sich in 870 Tln. Wasser von 20°. Eisenchlorid färbt die wäbr. Lösung blau, beim Erwärmen schmutzigrot, Dichromat färbt gelb, in der Hitze violettbraun, Chlorkalk braun. Salpetrige Säure erzeugt eine intensiv grüngelbe Lösung. — Natriumsalz. Blätter. Leicht löslich in Wasser. Die Lösung fluoresciert schwach grün.



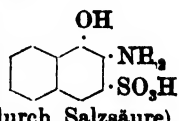
**8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(2), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurierung von 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) mit konz. Schwefelsäure bei 15–20°, neben 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D.R.P. 84951; *Frdl.* 4, 554; vgl. D.R.P. 54662, 63289, 77937; *Frdl.* 2, 400; 3, 458; 4, 552); man trennt die beiden Säuren, indem man das Gemisch mit Calciumcarbonat und Wasser kocht: 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) gibt ein fast unlösliches Calciumsalz, die isomere Säure ein leicht lösliches Salz (B.A.S.F., D.R.P. 84951). Beim Erhitzen von 8-Amino-naphthol-(1) mit 75%iger Schwefelsäure auf 130–160° (B.A.S.F., D.R.P. 82900; *Frdl.* 4, 552). — Wenig löslich (B.A.S.F., D.R.P. 82900). Geht bei Einw. von Schwefelsäure in 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.4) (S. 838) über (B.A.S.F., D.R.P. 82900).



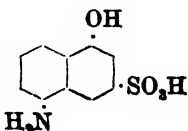
*Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.*

## Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270).

**2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2159) mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, SCHULZE, B. 30, 54). — An der Luft sich rötlich färbende Nadeln (aus der Lösung in Natriumsulfid durch Salzsäure). Wird bei der Einw. von Natriumamalgam unter Durchleiten von Schwefeldioxyd in wenig glatter Reaktion in 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) übergeführt.



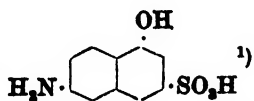
**5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**, Aminonaphtholsulfonsäure M  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit 3 Tln. Natriumhydroxyd und 1 Tl. Wasser auf 170—180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 73276; *Frdl.* 3, 489). Beim Erhitzen von Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(3) (S. 767) im geschlossenen Gefäß mit Wasser auf 150—160° oder mit verd. Säuren auf 140° (CASSELLA & Co., D. R. P. 85058; *Frdl.* 4, 581). Beim Erhitzen von 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) mit 10%iger Schwefelsäure im geschlossenen Gefäß auf 130° bis 135° (C. & Co., D. R. P. 188505; C. 1907 II, 1467). — Nadeln. Fast unlöslich in kaltem, wenig löslich in heißem Wasser, ziemlich leicht in heißem Alkohol (B. A. S. F., D. R. P. 73276). Die wäBr. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert bläulich (B. A. S. F., D. R. P. 73276). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 1248. Eisenchlorid färbt die wäBr. Lösung schwärzlich, beim Erwärmen braunschwarz (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Läßt sich durch Erwärmen mit Natriumdisulfidlösung und Verseifen des Reaktionsproduktes in 1.5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305) überführen (BUCHERER, UHLMANN, J. pr. [2] 80, 238). Wird von salpetriger Säure in eine in orangegelben Nadeln krystallisierende Diazo-verbindung übergeführt, die mit kalter Sodaaflösung eine violette, beim Erwärmen schmutzige rote Färbung mit grüner Fluorescenz gibt (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 345, 421; vgl. auch B. A. S. F., D. R. P. 75327, 82572; *Frdl.* 4, 857, 859. — Natriumsalz. Wetzsteinähnliche Blättchen. Ziemlich schwer löslich (B. A. S. F., D. R. P. 73276).



**N.N'-Carbonyl-bis-[5-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-harnstoff**  $C_{21}H_{19}O_8N_4S_2 = CO[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man leitet Phosgen in die sodaalkalische Lösung der 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 116200; C. 1901 I, 70). — Pulver.

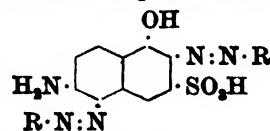
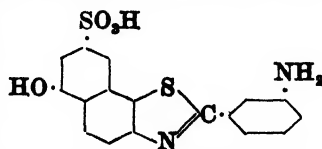
**N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-guanidin**  $C_{21}H_{17}O_8N_5S_2 = HN:C[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man behandelt 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; C. 1901 I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäBr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; C. 1901 II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-thioharnstoffs in wäBr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, schwer löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heißem Wasser.

**6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**, Aminonaphtholsulfonsäure J  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verschmelzen der Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit Alkalien bei ca. 180° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 75469; *Frdl.* 3, 690). — Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 1250. Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert blau (B. A. S. F., D. R. P. 73276; *Frdl.* 3, 490). Wird durch Eisenchloridlösung in der Kälte wenig gefärbt, in der Wärme entsteht eine braunschwarze Fällung (B. A. S. F., D. R. P. 73276). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser auf 200° unter Druck entsteht Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin (S. 827) (BAYER & Co., D. R. P. 121094; C. 1901 I, 1394). Diese Verbindung entsteht auch beim Erhitzen einer Lösung von 2 Tln. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in der erforderlichen Menge Natronlauge mit 7 Tln. Natriumdisulfidlösung von 33° Bé auf 80—100° (B. & Co., D. R. P. 114974; C. 1900 II, 1093). Kocht man 1 Tl. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)



<sup>1)</sup> Zur Konstitution vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] BATTAGAY, WOLFF, *Bl.* [4] 33, 1484.

mit 12 Tln. Natriumdisulfidlösung von 40° Bé und 5 Tln. Wasser und behandelt das Produkt mit Alkali, so erhält man als Hauptprodukt 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305) (BUCHERER, *J. pr.* [2] 69, 82; vgl. auch B. A. S. F., D. R. P. 134401; C. 1902 II, 868). Mit salpetriger Säure entsteht eine in hellgelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung, die mit kalter Sodalösung eine weinrote, beim Erwärmen violett-schwarze Färbung gibt (B. A. S. F., D. R. P. 73276). Beim Kochen der sodaalkalischen Lösung von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Äthylenbromid entsteht N.N'-Äthylen-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)] (S. 828) (B. & Co., D. R. P. 129478; C. 1902 I, 791). Bei der Einw. von Formaldehyd-Natriumdisulfid auf das Natriumsalz in wäbr. Lösung erhält man ein Kondensationsprodukt, das als Komponente von Azofarbstoffen verwendbar ist (Höchster Farbw., D. R. P. 205664; C. 1909 I, 967). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit m-Nitro-benzaldehyd und wäbr. Alkalipolysulfid entsteht das Naphthothiazolderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390) (B. & Co., D. R. P. 165126; C. 1905 II, 1755). Bei der Einw. von Essigsäureanhydrid auf das Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäbr. Lösung bildet sich 6-Acetamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) (B. & Co., D. R. P. 119828; C. 1901 II, 74). Läßt man auf die sodaalkalische Lösung von 2 Mol.-Gew. Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid einwirken, so entsteht N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin-[(5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2))-amid] (S. 828) (B. & Co., D. R. P. 126443; C. 1901 II, 1372). Mit Benzoylchlorid in sodaalkalischer Lösung entsteht 6-Benzamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) (B. & Co., D. R. P. 127141; C. 1902 I, 151); mit Phosgen (Bd. III, S. 13) in alkal. Lösung entsteht N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 826) (B. & Co., D. R. P. 116200; C. 1901 I, 70). Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Kaliumcyanat in wäbr. Lösung bildet sich [5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 825) (H. F., D. R. P. 205662; C. 1909 I, 966). Mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) in sodaalkalischer Lösung wird N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff (S. 827) gebildet (B. & Co., D. R. P. 116201; C. 1901 I, 70). Diese Verbindung entsteht auch, wenn man statt Thiophosgen Schwefelkohlenstoff in alkoholisch-alkalischer Lösung in Gegenwart von etwas Schwefel verwendet (B. & Co., D. R. P. 122286; C. 1901 II, 380). Beim Kochen des Natriumsalzes in wäbr. Lösung mit Phenylsenföhl (Bd. XII, S. 453) wird N-Phenyl-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff (S. 827) gebildet (H. F., D. R. P. 132025; C. 1902 II, 80). Beim Kochen mit Anilin und Natriumdisulfidlösung entsteht 6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (s. u.) (BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012, 1013; *J. pr.* [2] 71, 451). 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) bildet mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kuppelung in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird; kombiniert man zuerst in saurer, dann in alkalischer Lösung, so können 2 Mol. Diazoverbindung eingeführt werden, unter Bildung von Disazofarbstoffen der nebenstehenden Formel (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 126802; *Frdl.* 6, 974; C. 1902 I, 85). Durch Einw. von Diazoverbindungen auf 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in saurer Lösung und Reduktion der entstandenen Monoazofarbstoffe erhält man 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) (B. & Co., D. R. P. 172319; C. 1906 II, 644; Akt.-Ges. f. Anilinf. 193350; C. 1908 I, 999). 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) dient zur Herstellung von Benzoechtscharlach (Schultz, *Tab.* No. 279), Oxaminviolett (Schultz, *Tab.* No. 326) und anderer Azofarbstoffe (vgl. dazu Schultz, *Tab.* No. 346, 385; vgl. ferner B. & Co., D. R. P. 88846, 92469, 92708, 121421, 121867, 122905, 129494, 177178, 198102; *Frdl.* 4, 842, 844, 939; C. 1901 II, 75, 520; 1902 I, 791; 1906 II, 1793; 1908 I, 1864; LEONHARDT & Co., D. R. P. 114248; C. 1900 II, 997; Ges. f. chem. Ind. D. R. P. 126802, 169732; C. 1902 I, 85; 1906 I, 1810; OEHLER, D. R. P. 147276, 151332; C. 1904 I, 62, 1506; KALLE & Co., D. R. P. 161720; C. 1905 II, 282; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 180147; C. 1907 I, 1367).

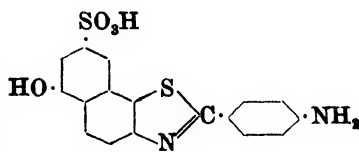


**6-Äthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{15}H_{13}O_4NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Verschmelzen von N-Äthyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit Alkalien (LEONHARDT & Co., D. R. P. 95624; C. 1898 I, 816). — Schwer löslich in Wasser; fluoresciert in alkal. Lösung violett; die wäbr. Lösung gibt mit Eisenchlorid oder Chlorkalklösung in der Kälte eine rotbraune Färbung (L. & Co., D. R. P. 95624). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: L. & Co., D. R. P. 95624, 98842, 99501; C. 1898 I, 816; II, 1111; 1899 I, 157; BAYER & Co., D. R. P. 121868; C. 1901 II, 75.

**6-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{15}H_{11}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Man kocht 1 Tl. Naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7) (Bd. XI, S. 290) mit 1 Tl. Anilin und 0,6 Tln. Anilinsalz, treibt aus der mit Soda alkalisch gemachten Lösung das Anilin ab, dampft ein und erhitzt mit 50%iger Kalilauge auf 210–220° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 114248; C. 1900 II, 997). Beim Erhitzen von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305)

mit Ammoniumsulfidlösung und Anilin im Wasserbade (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; C. 1901 II, 670). Man kocht 1 Tl. Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(5.7) (S. 783) mit 1 Tl. Anilin und 0,6 Tln. Anilinsalz, macht mit Soda alkalisch, vertreibt das überschüssige Anilin, dampft ein und erhitzt mit 50%iger Kalilauge auf 210–220° (L. & Co., D. R. P. 114248). Beim Kochen von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und Natriumdisulfidlösung (BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012, 1013; J. pr. [2] 71, 451). — Krystalle. Schwer löslich in Wasser, Alkohol (L. & Co.) und in kalten verd. Säuren (B. A. S. F., D. R. P. 122570); löslich mit grüner Farbe in konz. Schwefelsäure, mit violetter Fluoreszenz in verd. Sodalösung, ohne Fluoreszenz in Natriumacetatlösung (L. & Co.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: L. & Co., D. R. P. 114248; BAYER & Co., D. R. P. 121868, 177178, 198102; C. 1901 II, 75; 1906 II, 1793; 1908 I, 1864; B. A. S. F., D. R. P. 134029; C. 1902 II, 868; Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 196924, 200054; C. 1908 I, 1506; II, 362. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 209536; C. 1909 I, 1625.

**6-[4-Nitro-benzylamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{14}O_6N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erwärmen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 4-Nitrobenzylchlorid (Bd. V, S. 329) unter Zusatz von Natriumacetat (BAYER & Co., D. R. P. 165127; C. 1905 II, 1755). — Beim Erhitzen mit wäßr. Alkalipolysulfid entsteht das Naphthothiazolderivat der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4390).



**6-Acetamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{11}O_6NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Behandeln der wäßr. Lösung mit etwas mehr als 1 Mol.-Gew. Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 119828; C. 1901 II, 74). — Leicht löslich in Wasser, löslich in heißem Alkohol; die wäßr. Lösungen der Salze fluorescieren nicht (B. & Co., D. R. P. 119828). — Gibt mit Formaldehyd in Gegenwart von Sodalösung ein rotes Kondensationsprodukt (B. & Co., D. R. P. 179020; C. 1907 I, 776). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 119828, 121868, 177178; C. 1901 II, 74, 75; 1906 II, 1793; OEHLER, D. R. P. 127140; C. 1902 I, 85; Höchster Farb., D. R. P. 204102, 205663, 208968; C. 1908 II, 1905; 1909 I, 966, 1623. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser; aussalzbar (B. & Co., D. R. P. 119828).

**6-Benzamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{13}O_6NS = C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Bei der Einw. von Benzoylchlorid auf die sodaalkalische Lösung der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 127141; C. 1902 I, 151). — Leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 127141). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 127141, 198102; C. 1902 I, 151; 1908 I, 1864; OEHLER, D. R. P. 152483; C. 1904 II, 272.

**6-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{13}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Behandlung der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung ihres Natriumsalzes mit 3-Nitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; C. 1906 I, 1718). — Krystallinisch. — Liefert bei der Reduktion mit Eisen + Essigsäure 6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) (G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 170045; C. 1904 I, 1382; 1906 I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farb., D. R. P. 214798; C. 1909 II, 1514.

**6-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{13}O_7N_2S = O_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Behandeln der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung ihres Natriumsalzes mit 4-Nitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 394) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; C. 1906 I, 1718). — Läßt sich durch Eisen und Essigsäure zu 6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) reduzieren (G. f. ch. I.). Anwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Höchster Farb., D. R. P. 214497; C. 1909 II, 1513.

**6-[3,5-Dinitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{11}O_9N_3S = (O_2N)_2 \cdot C_6H_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Behandeln der wäßr. Lösung ihres Natriumsalzes mit 3,5-Dinitrobenzoylchlorid (Bd. IX, S. 414) in Gegenwart von Natriumacetat (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; C. 1906 I, 1718). — Nadeln. — Wird bei Reduktion mit verd. Schwefelnatriumlösung in 6-[5-Nitro-3-amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) übergeführt.

**6-Ureido-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), [5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(3)]-harnstoff**  $C_{11}H_{10}O_6N_2S = H_2N \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Man löst 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in Wasser unter Zusatz von Soda und Ammoniak und leitet bei 40–50° Phosgen ein, oder man löst die Säure in wäßr. Kaliumcyanatlösung unterhalb 50° (Höchster Farb.,

D. R. P. 205662; C. 1909 I, 966). — Silbergraue Krystalle. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F.

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff**  $C_{21}H_{15}O_5N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Phosgen auf ein Gemenge von 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Soda (BAYER & Co., D. R. P. 123693; C. 1901 II, 749). — Graues Pulver. Leicht löslich in Wasser, verd. Säuren und Alkalien (B. & Co., D. R. P. 123693). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; C. 1902 II, 1230.



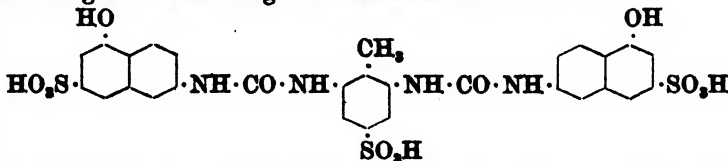
**N,N'-Carbonyl-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N,N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff**  $C_{21}H_{15}O_5N_3S_2 = CO[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Beim Einleiten von Phosgen in die sodaalkal. Lösung von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 116200; C. 1901 I, 70). — Leicht löslich in Wasser und verd. Mineralsäuren (B. & Co., D. R. P. 116200). — Findet Verwendung zur Darstellung von Benzoechtscharlach (Schultz, Tab. No. 279; B. & Co., D. R. P. 122904; C. 1901 II, 520).

**6-[ω-(4-Amino-phenyl)-ureido]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[4-Amino-phenyl]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff**  $C_{21}H_{15}O_5N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion des aus 4-Nitro-phenylisocyanat (Bd. XII, S. 725) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) erhaltenen Kondensationsproduktes (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017; C. 1904 I, 1381). Beim Behandeln des Acetylderivats (s. u.) mit verd. Alkali (G. f. ch. I.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I.



**6-[ω-(4-Acetamino-phenyl)-ureido]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[4-Acetamino-phenyl]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff**  $C_{21}H_{17}O_5N_3S_2 = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von Phosgen auf die wäßr. Lösung eines Gemisches aus dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und N-Acetyl-p-phenylendiamin (Bd. XIII, S. 94) in Gegenwart von Natriumacetat bei 45° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 148505; C. 1904 I, 488). — Weißes Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I.

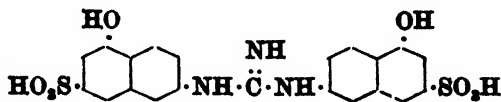
**2,6-Bis-[ω-(5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2))-ureido]-toluol-sulfonsäure-(4)**  $C_{22}H_{17}O_5N_3S_4$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Einleiten von Phosgen in die wäßrige sodaalkalische Lösung eines Gemisches von 1 Mol.-Gew. 2,6-Diamino-toluol-sulfonsäure-(4) (S. 732) und 2 Mol.-Gew. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) (JÄGER, D. R. P. 236594; C. 1911 II, 321). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Schultz, Tab. No. 280, 281, 282.



**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{21}H_{17}O_5N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erwärmt das Natriumsalz des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (S. 827) in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; C. 1902 I, 790). — Pulver.



**N,N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{21}H_{17}O_5N_4S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des N,N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (S. 827) in wäßr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, ziemlich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser; schwer löslich in verd. Mineralsäuren. Die neutralen und alkalischen Lösungen fluorescieren nicht.



**N-Äthyl-N,N'-bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{23}H_{21}O_5N_4S_2 = C_2H_5 \cdot N : O[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man erwärmt das Natriumsalz des N,N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (S. 827) in wäßr. Lösung mit Äthylamin und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, fast unlöslich in Alkohol, ziemlich schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

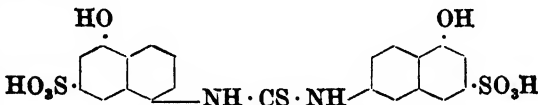
**N-Phenyl-N'-N''-bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{27}H_{21}O_8N_5S_2 = C_6H_5 \cdot N : C[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man erwärmt das Natriumsalz des N-N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäbr. Lösung mit Anilin und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver. Unlöslich in Äther, sehr wenig löslich in Alkohol, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-N''-bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{31}H_{25}O_{12}N_5S_3 = HO_3S \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot N : C[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man erwärmt das Natriumsalz des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (s. u.) in wäbr. Lösung mit dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; C. 1902 I, 790). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser.

**N.N'-N''-Tris-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{31}H_{25}O_{12}N_5S_3 = HO_3S \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot N : C[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_3$ . B. Man erwärmt das Natriumsalz des N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (s. u.) in wäbr. Lösung mit dem Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver. Sehr leicht löslich in Wasser, spurenweise in Alkohol, unlöslich in Äther.

**6-[ $\omega$ -Phenyl-thioureido]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-Phenyl-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff**  $C_{17}H_{11}O_4N_3S_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kochen des Natriumsalzes in wäbr. Lösung mit Phenylsenfö (Bd. XII, S. 453) (Höchstes Farbwerk, D. R. P. 132025; C. 1902 II, 80). — Krystalle (aus wenig Wasser durch konz. Salzsäure). In Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in konz. Salzsäure schwer löslich. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: H. F., D. R. P. 136614; C. 1902 II, 1440.

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(1)]-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff**  $C_{21}H_{15}O_8N_3S_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf ein Gemisch von 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) in schwach sodaalkalischer Lösung unter Zusatz von etwas Schwefelpulver (BAYER & Co., D. R. P. 123886; C. 1901 II, 839). — Hellgraues Pulver. Leicht löslich in verd. Säuren und Alkalien (B. & Co., D. R. P. 123886). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; C. 1902 II, 1230.

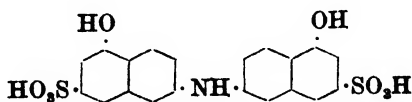


**N.N'-Thiocarbonyl-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff**  $C_{21}H_{15}O_8N_3S_2 = CS[NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (Bd. III, S. 134) (BAYER & Co., D. R. P. 116201; C. 1901 I, 70) oder mit Schwefelkohlenstoff in sodaalkalisch-alkoholischer Lösung bei Gegenwart von etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; C. 1901 II, 380). — Weiße Blättchen. In kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, sehr leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 116201). — Gibt beim Erwärmen des Natriumsalzes in wäbr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd das entsprechende Guanidinderivat (S. 826) (B. & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 126133; C. 1901 II, 1139.

**6-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin**  $C_{15}H_{11}O_6NS = HO_3C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit chloressigsaurem Natrium in wäbr. Lösung in Gegenwart von Natriumacetat (OEHLER, D. R. P. 152679; C. 1904 II, 272). — Graues Pulver. Unlöslich in Alkohol (Ox.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 121868, 177178; C. 1901 II, 75; 1906 II, 1793; Ox., D. R. P. 152679.

**Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, 5,5'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(7.7')**  $C_{20}H_{14}O_4NS_2$ , s. nebenstehende Formel.

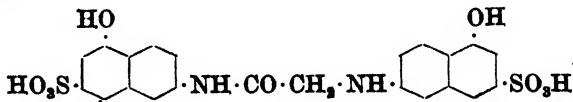
B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäbr. Lösung mit 3,5 Tln. Natriumdisulfidlösung von 33° Bé auf 80–100° (BAYER & Co., D. R. P. 114974; C. 1900 II, 1093). Aus 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser im Autoklaven auf 200° unter zeitweisem Ablassen des abgespaltenen Ammoniaks (B. & Co., D. R. P. 121094; C. 1901 I, 1394). — Nadeln. Leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 114974). Die wäbr. Lösung des Natriumsalzes fluoresciert schwach blaviolett (B. & Co., D. R. P. 114974). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 114841, 198102; C. 1900 II, 1094; 1906 I, 1864. Verwendung zur Darstellung von Azinfarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 209536; C. 1909 I, 1625.





**N.N'-Äthylen-bis-[6-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-äthylendiamin**  $C_{22}H_{20}O_8N_4S_2 = HO_3S \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Kochen der wäßr. Lösung von 2 Mol.-Gew. des Natriumsalzes der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 1 Mol.-Gew. Äthylenbromid oder Äthylenchlorid in Gegenwart von Soda (BAYER & Co., D. R. P. 129478; *C.* 1902 I, 791). — Pulver. Unlöslich in Alkohol und Äther, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; leicht löslich in verd. Alkalien; gibt mit salpetriger Säure eine gelbbraune schwer lösliche Nitrosoverbindung (B. & Co., D. R. P. 129478). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 126801; *C.* 1902 I, 85.

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-amid**  $C_{22}H_{18}O_9N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2 Mol.-Gew. 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) beim Versetzen der wäßr. Lösung ihres Natriumsalzes in Gegenwart von Soda mit 1 Mol.-Gew. Chloracetylchlorid oder Chloracetylbromid (BAYER & Co., D. R. P. 126443; *C.* 1901 II, 1372). — Pulver. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heißem Wasser; mit Natriumnitrit entsteht in saurer Lösung eine gelbe Nitrosoverbindung (B. & Co., D. R. P. 126443). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 128195; *C.* 1902 I, 447. — Natriumsalz. Sehr leicht löslich in Wasser; nicht aussalzbar (B. & Co., D. R. P. 126443).



**6-[2-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Einw. von 2-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 373) auf das Natriumsalz der 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäßr. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung mit Eisen + Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* 1906 I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017; *C.* 1904 I, 1381.

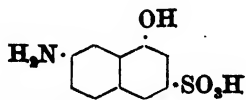
**6-[3-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der Reduktion von 6-[3-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) mit Eisen + Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017, 170045; *C.* 1904 I, 1381; 1906 I, 1718). — Weißer Niederschlag. Gibt mit salpetriger Säure eine schwer lösliche gelbliche Diazoverbindung, welche beim Alkalischemachen einen roten schwer löslichen Farbstoff liefert (G. f. ch. I., D. R. P. 170045). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 201213; *C.* 1904 I, 1381; 1908 II, 998; Höchster Farbw., D. R. P. 205663; *C.* 1909 I, 966.

**6-[5-Nitro-3-amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{13}O_5N_3S = H_2N \cdot C_6H_3(NO_2) \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Digerieren von 6-[3,5-Dinitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) mit verd. Schwefelnatriumlösung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* 1906 I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017; *C.* 1904 I, 1381.

**6-[4-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{14}O_5N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Bei der Reduktion von 6-[4-Nitro-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 825) mit Eisen + Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; *C.* 1906 I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017; *C.* 1904 I, 1381; Höchster Farbw., D. R. P. 204102, 205661; *C.* 1908 II, 1905; *C.* 1909 I, 966.

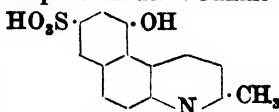
**6-[3-Amino-benzol-sulfonyl-(1)]-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{16}H_{14}O_6N_2S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Kondensation von 3-Nitro-benzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) mit 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017; *C.* 1904 I, 1381). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I.

**7-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8),  $\gamma$ -Aminonaphtholsulfonsäure, Amino-naphtholsulfonsäure**  $G \ C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen des Natriumsalzes der 1,7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306) mit 30–33%igem Ammoniak im Autoklaven auf 120–150° (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 62964; *Frdl.* 3, 497). Beim Erhitzen von 1,7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) mit Ammoniumsulfid-Lösung und Ammoniak im geschlossenen Gefäß auf 150° (BUCHNER, *J. pr.* [2] 69, 89). Aus 3,5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit Ammoniumsulfid-Lösung und Ammoniak im Autoklaven bei 140–150° (BU., SKYDE, *J. pr.* [2] 75, 292). Durch Schmelzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6,8) (S. 784) mit Kali bei 200–280° (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* 2, 284; TÄUBER, WALDER, *B.* 29, 2268). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser (T., W.). Löslich in ca. 230 Tln. siedendem



Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.

Wasser (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964). Bildet ein leicht lösliches Natriumsalz (A.-G. f. A., D. R. P. 68564; *Frdl.* 3, 487). Die Lösung der neutralen Salze in Wasser fluoresciert blau; Eisenchlorid erzeugt in derselben eine schmutzig-bordeauxrote, Chlorkalk eine dunkel-rotbraune, durch überschüssigen Chlorkalk allmählich wieder verschwindende Färbung (H. F., D. R. P. 53076). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) als Maß der Affinität: VÉLEY, *Soc.* 91, 1249; I. G. Farbenindustrie, Privatmitteilung. — Reduziert ammoniakalische Silber- und Kupfer-Lösungen (T., W.). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser im Autoklaven auf 200° entsteht 8.8'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6.6') (S. 831) (BAYER & Co., D. R. P. 121094; *C.* 1901 I, 1394). Beim Erhitzen mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf 160–180° entsteht 1.3.7-Triamino-naphthalin (Bd. XIII, S. 305) (KALLE & Co., D. R. P. 90905; *Frdl.* 4, 600). Salpetrige Säure erzeugt 7-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Syst. No. 2202) (T., W.); diese Diazoverbindung gibt bei Behandlung mit Soda einen tiefblauen Farbstoff, der bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure in 2.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) übergeht (Höchstler Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 609). Beim Austausch der Aminogruppe gegen Wasserstoff entsteht Naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 270) (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 57910; *Frdl.* 2, 252, 563; T., W.). Überführung der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in N-Nitroaryl-Derivate: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* 1899 I, 954. Einw. von Formaldehyd: FRÖHLICH, D. R. P. 88434; *Frdl.* 4, 617. Durch Einw. von Acetaldehyd (Bd. I, S. 594) bzw. Paraldehyd (Syst. No. 2952) auf die wäbr. Suspension der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) bei 60–70° erhält man die Oxy-methylbenzochinolin-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3380) (Fr., D. R. P. 93695; *Frdl.* 4, 618). Beim Kochen des Natriumsalzes in wäbr. Lösung mit chloressigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumacetat entsteht N-[8-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin (S. 831) (OMHLER, D. R. P. 152679; *C.* 1904 II, 272). Bei der Einw. von 3-Nitrobenzolsulfochlorid (Bd. XI, S. 69) auf die neutrale, mit Natriumacetat versetzte wäbr. Lösung der Säure erhält man die entsprechende N-[3-Nitro-benzolsulfonyl]-Verbindung, die durch Reduktion mit Eisen und Essigsäure in 7-[[3-Amino-benzol-sulfonyl-(1)]-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 832) übergeht (G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 170045; *C.* 1904 I, 1382; 1906 I, 1718). Beim Erhitzen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf 160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 79014; *Frdl.* 4, 570), oder mit Anilin und Disulfidlösung (B. A. S. F., D. R. P. 122570; *C.* 1901 II, 670; BU., STOHMANN, *C.* 1904 I, 1012, 1013; *J. pr.* [2] 71, 451) wird 7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 830) gebildet. 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) gibt mit Diazoverbindungen zwei Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kuppelung in saurer oder alkalischer Lösung ausgeführt wird; in saurer Lösung tritt die Diazogruppe in die o-Stellung zur Aminogruppe ein; in alkalischer Lösung erfolgt der Eintritt der Diazogruppe in den hydroxylierten Kern des Naphthalins (CA. & Co., D. R. P. 55024, 55648; *Frdl.* 2, 314, 397). Zur Reaktion mit tetrazotiertem o-Tolidin vgl. PAUL, *Z. Ang.* 17, 364. — 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. Neutralgrau (*Schultz, Tab.* No. 241), Diaminviolett (*Schultz, Tab.* No. 327), Diaminschwarz RO (*Schultz, Tab.* No. 328), Diaminschwarz BH (*Schultz, Tab.* No. 333), Diaminechtrot (*Schultz, Tab.* No. 343), Diaminbraun M (*Schultz, Tab.* No. 344), Direktindigoblau (*Schultz, Tab.* No. 440), Chloraminblau HW (*Schultz, Tab.* No. 472). Zur Verwendung als Komponente von Azofarbstoffen vgl. ferner: *Schultz, Tab.* No. 245, 274, 295, 297, 329, 330, 331, 332, 335, 399, 402, 403, 436, 437, 442, 444, 461, 473, 491; ferner auch BAYER & Co., D. R. P. 53799, 196988; *Frdl.* 2, 398; *C.* 1908 I, 1506; CA. & Co., D. R. P. 55024, 55648, 58352, 64398, 67104, 68462, 80003, 81836, 82072, 82694, 86110, 86828, 94115; *Frdl.* 2, 313, 397; 3, 671, 672, 673, 674; 4, 864, 874, 875, 876, 878, 880; LANGE, D. R. P. 97098; *C.* 1898 II, 521.



**7-Methylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{11}H_{11}O_2NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Methylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GERGY & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* 4, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) (Bd. XI, S. 290) mit Methylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Methylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210–220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 347; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 91506.

**7-Dimethylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{13}H_{13}O_2NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Methylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GERGY & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* 4, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Dimethylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Dimethylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210–220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 206, 348, 393; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 91506.

**7-Äthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{15}H_{15}O_2NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Äthylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GIEG & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* 4, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Äthylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Äthylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210–220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 334; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 91506.

**7-Diäthylamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{17}O_2NS = (C_2H_5)_2N \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Äthylierung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (GIEG & Co., D. R. P. 91506; *Frdl.* 4, 976). Durch Erhitzen von 2-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) mit Diäthylamin im Autoklaven auf über 200° und Erhitzen der entstandenen 7-Diäthylamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) mit Ätzalkali auf 210–220° (G. & Co., D. R. P. 91506). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. & Co., D. R. P. 91506, 103149; *Frdl.* 4, 976; 5, 576.

**7-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{15}O_2NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Erhitzen von 1.7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 140–160° (LEVINSTEIN, Chem. Works; D. R. P. 99339; C. 1899 I, 160). Durch Erhitzen von N-Phenyl-naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(6.8) (S. 784) mit Ätzalkalien auf ca. 200° (CASSELLA & Co., D. R. P. 80417; *Frdl.* 4, 571). Durch Erhitzen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin und dessen Hydrochlorid auf 160° (CA. & Co., D. R. P. 79014; *Frdl.* 4, 570). Beim Kochen des Natriumsalzes der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit Anilin, Natriumdisulfit und Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; C. 1901 II, 670; BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1012, 1013; J. pr. [2] 71, 451). Beim Kochen von 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit Anilin, Natriumdisulfit und Wasser (Bu., Str., C. 1904 I, 1013). — Nadeln oder Blättchen. Löslich in 35 Tln. heißem Wasser, in 300 Tln. kaltem Wasser (Bu., Str., C. 1904 I, 1013; J. pr. [2] 71, 451). 1 l Wasser von 50° löst 3,8 g Säure; leichter löslich in verd. Alkohol (CA. & Co., D. R. P. 79014). Die Lösungen der Salze werden von Eisenchlorid braun, von Kupfersulfat schwarzblau und von Chlorkalk rotbraun gefärbt (CA. & Co., D. R. P. 79014). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 207, 349, 445; vgl. auch CA. & Co., D. R. P. 84859; *Frdl.* 4, 868. — Mononatriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser (CA. & Co., D. R. P. 80417). — Kaliumsalz. Kugelige Aggregate von Nadelchen (CA. & Co., D. R. P. 79014). — Bariumsalz. Blättchen. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (CA. & Co., D. R. P. 79014).

**7-p-Toluidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{15}O_2NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen von 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit p-Toluidin und Natriumdisulfitlösung (BUCHERER, SEYDE, J. pr. [2] 75, 288). — Nadeln.

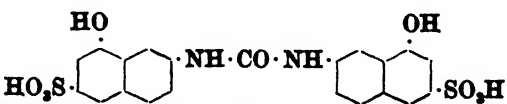
**7-[4-Oxy-anilino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{16}H_{13}O_4NS = HO \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit 4-Aminophenol (Bd. XIII, S. 427), Natriumdisulfit und Wasser (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 122570; C. 1901 II, 670; BUCHERER, STOHMANN, *Ztschr. f. Farben- u. Textilindustrie* 3, 78; C. 1904 I, 1913). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 24 Tln. heißem Wasser (Bu., Str., J. pr. [2] 71, 451). — Natriumsalz. Sehr leicht löslich (Bu., Str.). — p-Toluidinsalz  $C_{17}H_{15}O_2NS$ . Rotbraune Krystalle. Löslich in 24 Tln. heißem Wasser, in 220 Tln. kaltem Wasser (Bu., Str.).

**7-p-Phenetidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{18}H_{17}O_2NS = C_2H_5 \cdot O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Kochen von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) oder 3.5-Dioxy-naphthoesäure-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 419) mit p-Phenetidin (Bd. XIII, S. 436), Natriumdisulfit und Wasser (BUCHERER, STOHMANN, C. 1904 I, 1013; J. pr. [2] 71, 451). — Krystallinisches Pulver. Löslich in 5 Tln. heißem Wasser, löslich in Alkohol, unlöslich in Äther.

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(3)]-harnstoff**  $C_{22}H_{15}O_5N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man leitet Phosgen in die Lösung des Gemisches von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828) in Sodälösung (BAYER & Co., D. R. P. 123693; C. 1901 II, 749). — Pulver. Leicht löslich in Wasser und verd. Säuren. Die alkal. Lösung fluoresciert nicht (B. & Co., D. R. P. 123693). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; C. 1902 II, 1230.



Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.

**N.N'-Carbonyl-bis-[7-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)], N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff**  $C_{21}H_{19}O_6N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B.  $HO_2S \cdot$    $\cdot SO_3H$ . Man leitet Phosgen in die sodaalkalische Lösung der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 116200; C. 1901 I, 70). — Pulver. Ähnelt in seinen Eigenschaften dem N.N'-Bis-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-harnstoff (S. 826).

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{21}H_{17}O_6N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs (s. u.) in wäBr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; C. 1902 I, 790). — Pulver. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in Alkohol, unlöslich in Äther. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 132537; C. 1902 II, 171.

**N-p-Tolyl-N'-[5-oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N''-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{25}H_{21}O_6N_3S_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N : C[NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man erwärmt das Natriumsalz des N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäBr. Lösung mit p-Toluidin und Bleioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 129418; C. 1902 I, 790). — Pulver. Löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser.

**N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{21}H_{17}O_6N_3S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man behandelt 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; C. 1901 I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäBr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; C. 1901 II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäBr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver.

**N-Phenyl-N'.N''-bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{27}H_{21}O_6N_3S_2 = C_6H_5 \cdot N : C[NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Man behandelt 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; C. 1901 I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäBr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; C. 1901 II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäBr. Lösung mit Anilin und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; C. 1902 I, 789). — Pulver.

**N-[5-Oxy-7-sulfo-naphthyl-(2)]-N'-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoff**  $C_{21}H_{19}O_6N_2S_3 = CS[NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Durch Einleiten von Thiophosgen in eine sodaalkalische Lösung eines Gemisches von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (BAYER & Co., D. R. P. 123693; C. 1901 II, 749). Durch Einw. von Schwefelkohlenstoff auf die schwach sodaalkalische alkoholische Lösung eines Gemisches von 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in Gegenwart von etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 123886; C. 1901 II, 839). — Blättchen. Leicht löslich in Wasser und verd. Säuren; die alkalischen Lösungen fluorescieren nicht (B. & Co., D. R. P. 123693). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 135167; C. 1902 II, 1230.

**7-[Carboxymethyl-amino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3), N-[8-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin**  $C_{17}H_{11}O_6NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Man kocht die Lösung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäBr. Sodalösung mit chloressigsäurem Natrium und Natriumacetat (OEHLEB, D. R. P. 152679; C. 1904 II, 272). — Pulver. Löslich in Wasser mit brauner Farbe, unlöslich in Alkohol.

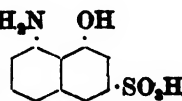
**Bis-[8-oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-amin, 8,8'-Dioxy-[di-naphthyl-(2)-amin]-disulfonsäure-(6,6')**  $C_{20}H_{15}O_6NS_2 = HN[C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H]_2$ . B. Aus 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Wasser unter Druck auf 200° (BAYER & Co., D. R. P. 121094; C. 1901 I, 1394). — Weißer krystallinischer Niederschlag. Leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser. Die Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich; durch Kochsalz aussalzbar. Die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert schwach violett.

**7-[8-Amino-benzamino]-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{17}H_{11}O_6N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von 3-Nitro-benzoylchlorid (Bd. IX, S. 381) auf das Natriumsalz der 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in wäBr. Lösung in Gegenwart

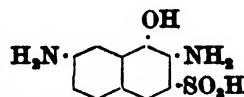
von Natriumacetat und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung mit Eisen und Essigsäure (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 170045; C. 1906 I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017, 201213; C. 1904 I, 1381; 1908 II, 998.

**7 - {[3 - Amino - benzol - sulfonyl - (1)] - amino} - naphthol - (1) - sulfonsäure - (3)**  $C_{16}H_{11}O_6N_3S_2 = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot SO_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H$ . B. Durch Einw. von 3-Nitrobenzolsulfchlorid (Bd. XI, S. 69) auf die neutrale, mit Natriumacetat versetzte Lösung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) und Reduktion der entstandenen Nitroverbindung mit Eisenpulver und Essigsäure bei 80–100° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 151017, 170045; C. 1904 I, 1382; 1906 I, 1718). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: G. f. ch. I., D. R. P. 151017.

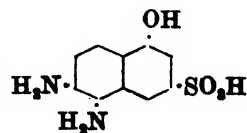
**8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**, Aminonaphtholsulfonsäure  $H \cdot C_{10}H_6O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen des sauren Natriumsalzes der Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(6.8) mit 50%iger Kalilauge auf 180° bis 200° (BAYER & Co., D. R. P. 80853; *Frdl.* 4, 555). Durch Erhitzen von 4.5-Diamino-naphthalin-sulfonsäure-(2) (S. 767) mit verd. Schwefelsäure auf 120° (CASSELLA & Co., D. R. P. 68462, 70780; *Frdl.* 3, 457, 674; vgl. D. R. P. 81282; *Frdl.* 4, 559). — Mikroskopische Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die alkal. Lösung fluoresciert blauviolett; Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung grün, später entsteht ein mißfarbiger Niederschlag; Chlorkalklösung erzeugt rotbraune Färbung; mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe, sehr schwer lösliche Diazoverbindung (B. & Co., D. R. P. 80853). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 68462; *Frdl.* 3, 674; B. & Co., D. R. P. 82074, 85389, 198102; *Frdl.* 4, 932, 935; C. 1908 I, 1864; vgl. D. R. P. 199175, 200115, 202116, 202117; C. 1908 II, 214, 362, 1224. — Natriumsalz. Nadeln (aus Wasser durch Kochsalz). Sehr leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 80853). — Bariumsalz. Nadelchen (B. & Co., D. R. P. 80853).



**2.7-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 2.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_8O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus der Verbindung  $[C_{10}H_8O_4N_2S]_x$  (Syst. No. 2202), welche durch Einw. von Soda auf diazotierte 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) entsteht, durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 610) oder mit Natriumhydrosulfit  $Na_2S_2O_4$  in wäßriger neutraler Lösung (KAUFLEDER, KARRER, B. 40, 3269). Durch Kuppelung von 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) mit einer Diazoverbindung in alkal. Lösung und Reduktion des entstandenen Azofarbstoffs (H. F.). — Blättchen. Sehr schwer löslich in kaltem Wasser, schwer in heißem Wasser (H. F.); sehr schwer löslich in Säuren, leicht in Alkalien; die alkal. Lösung oxydiert sich leicht an der Luft (KAUF., KAR.). Gibt mit Eisenchlorid eine blaue, mit Chlorkalk eine bordeauxrote Färbung (H. F.).



**5.6-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_8O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man reduziert den aus p-Nitro-benzoldiazoniumchlorid und 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) durch Kuppeln in salzsaurer Lösung gebildeten Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 172319; C. 1906 II, 644). — Läßt sich mit 1 bezw. 2 Mol.

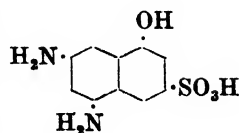


aromatischer Aldehyde zu Naphthimidazolderivaten  $HO_2S \cdot C_{10}H_6(OH) \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot R$  bezw.

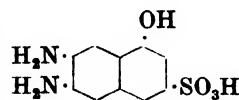
$HO_2S \cdot C_{10}H_6(OH) \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_2 \cdot R) \end{smallmatrix} C \cdot R$  kondensieren (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193350; C. 1908 I, 999; CASSELLA & Co., D. R. P. 172981, 175023; C. 1906 II, 985, 1538). Läßt man auf 5.6-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) in neutral gehaltener Lösung Essigsäureanhydrid einwirken und kocht dann mit Salzsäure, so erhält man Oxy-methyl-naphthimidazol-sulfonsäure  $HO_2S \cdot C_{10}H_6(OH) \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot CH_3$  (Syst. No. 3707) (B. & Co., D. R. P. 172319; C. 1906 II, 644). Wendet man statt Essigsäureanhydrid Benzoylchlorid an, so erhält man Oxy-phenyl-naphthimidazol-sulfonsäure  $HO_2S \cdot C_{10}H_6(OH) \begin{smallmatrix} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ NH \end{smallmatrix} C \cdot C_6H_5$  (Syst. No. 3707) (B. & Co., D. R. P. 172319). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 175666, 187874; C. 1906 II, 1748; 1907 II, 1570.

Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.

**5.7-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 5.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Eintragen von 5.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) [Naphthylendiamin-(1.3)-disulfonsäure-(5.7)] (S. 785) in 60%ige Natronlauge bei 160° und allmähliches Steigern der Temperatur auf 210° (KALLE & Co., D. R. P. 92239; *Frdl.* 4, 608). — Fast unlöslich in kaltem Wasser. Die Alkalisalze sind leichter löslich.

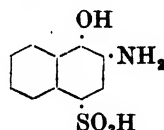


**6.7-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 6.7-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 6.7-Diamino-naphthalin-disulfonsäure-(1.3) [Naphthylendiamin-(2.3)-disulfonsäure-(5.7)] (S. 785) mit Ätzkali unter Zusatz von etwas Wasser auf 190–200° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86448; *Frdl.* 4, 606). — Nadeln. Unlöslich in Wasser und Alkohol; die Alkalisalze sind in Wasser mit schwach blavioletter Fluoreszenz leicht löslich; mit Eisenchlorid entsteht ein brauner Niederschlag; mit salpetriger Säure bildet sich eine Aziminoverbindung (A.-G. f. A., D. R. P. 86448). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 86200; *Frdl.* 4, 950.



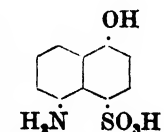
**Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 271).**

**2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BÖNIGER, *B.* 27, 29. — *B.* Beim Erwärmen von Naphthochinon-(1.2)-chlorimid-(2) (Bd. VII, S. 712) mit Natriumdisulfit-Lösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 242). Beim Lösen von Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2) [2-Nitroso-naphthol-(1)] (Bd. VII, S. 715) in einer siedenden wäßrigen ca. 35%igen Lösung von Natriumdisulfit (SCHMIDT, *J. pr.* [2] 44, 531). Aus 2-Nitroso-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-sulfonsäure-(4), Bd. XI, S. 331] mit Zinnchlorür und Salzsäure oder beim Erwärmen mit Natriumdisulfit (WITT, KAUFMANN, *B.* 24, 3162) oder beim Behandeln mit Schwefelnatrium (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *Frdl.* 9, 181). Bei der Reduktion von 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) mit Zinnchlorür und Salzsäure (KÖNIG, *B.* 23, 808; WITT, KAUFMANN, *B.* 24, 3159). — Nadeln und Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O (KÖ., *B.* 23, 808; WL. KAU., *B.* 24, 3159, 3162). Unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol (SCH.). Die Lösung in verd. Natriumdisulfitlösung fluoresciert hellblau (SCH.). Die Lösungen in Alkalien, insbesondere in Ammoniak färben sich rasch tiefgrün; die Färbung schlägt beim Ansäuern in Rot um (Kö.). — Beim Kochen in Sodälösung unter Luftzutritt erhält man einen violett-schwarzen Farbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, *B.* 25, 1402; D. R. P. 63043; *Frdl.* 3, 999). Bei der Oxydation mit Salpetersäure (D: 1,4) entsteht Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330) (WL. KAU., *B.* 24, 3163). Bei der Diazotierung in Gegenwart von Kupfersulfat wird 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) gebildet (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* 1906 II, 476). Durch Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 150° wird allmählich Schwefelsäure abgespalten (SCH.). Kondensation der 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330): DAHL & Co., D. R. P. 82740, 83969; *Frdl.* 4, 502, 503. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: KALLE & Co., D. R. P. 190693; *C.* 1907 II, 2008.

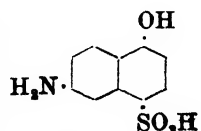


**2-Amino-1-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)**  $C_{17}H_{15}O_6NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_8(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) mit p-Toluolsulfochlorid (Bd. XI, S. 103) und Kalilauge bei ca. 40–60° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *C.* 1908 I, 428). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 196923; *C.* 1908 I, 1506.

**5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(4) mit Natriumdisulfitlösung im Wasserbade und behandelt das Produkt mit Natronlauge (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 226). — Krystalle, wahrscheinlich mit  $3\frac{1}{2}$  H<sub>2</sub>O. Löslich in heißem Wasser. — Gibt mit 20%iger Salzsäure im Wasserbad 5-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 670).



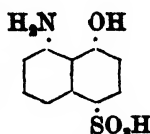
**6-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) mit 28%igem Ammoniak unter Druck auf 140–180° (DAHL & Co., D. R. P. 70285; *Frdl.* 3, 480). — Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser; die





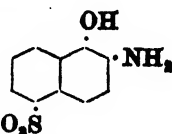
Lösungen der Salze fluorescieren schwach blauviolett; die Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid Braunfärbung, dann einen dunklen Niederschlag (D. & Co., D. R. P. 70285). — Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen: D. & Co., D. R. P. 67258; *Frdl.* 3, 737.

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man trägt das Sulfat des 8-Amino-naphthols-(1) (Bd. XIII, S. 671) in konz. Schwefelsäure bei 5–10° ein und rührt 6–8 Stdn. bei 15–20°; man reinigt die rohe Säure durch Kochen mit Calciumcarbonat und Wasser, wodurch die als Nebenprodukt entstandene 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) in ein schwer lösliches Calciumsalz übergeführt wird, während das Calciumsalz der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) in Lösung bleibt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 54662, 62289, 77937; *Frdl.* 2, 400; 3, 458; 4, 551). Aus 8-Chlor-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 747) durch Erhitzen mit 50%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 190–195° (B. A. S. F., D. R. P. 112778; C. 1900 II, 511). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) beim Kochen mit verd. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 73607; *Frdl.* 3, 455) oder durch Erhitzen mit Wasser und Natriumsulfid auf ca. 90° und Behandeln des Reaktionsproduktes mit Alkalien (BAYER & Co., D. R. P. 109102; C. 1900 II, 359; B. A. S. F., D. R. P. 120690; C. 1901 I, 1395; BUCHERER, *J. pr.* [2] 69, 73; 70, 349). Durch Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(5.8) (S. 786) mit 75%iger Kalilauge auf 150–160° (BAY. & Co., D. R. P. 75055; *Frdl.* 3, 452). — Nadeln (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem Wasser (CA. & Co., D. R. P. 73607). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) als Maß der Affinität: VILMY, *Soc.* 91, 1248. Die alkal. Lösung fluoresciert blau; Eisenchloridlösung gibt eine grüne Färbung, dann einen mißfarbenen Niederschlag; Chlorkalklösung erzeugt eine rothbraune Färbung (BAY. & Co., D. R. P. 75055). Beim Erhitzen mit verd. Alkalien entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (BAY. & Co., D. R. P. 75055). Beim Kochen mit Wasser und Natriumsulfid entsteht ein Produkt, das beim Behandeln mit Alkali zum größten Teil die 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) zurückbildet, daneben in geringer Menge 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) liefert (BU., *J. pr.* [2] 69, 62, 86; 70, 352). Beim Erhitzen mit verd. Schwefelsäure unter Druck auf 140° entsteht 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) (CA. & Co., D. R. P. 73381; *Frdl.* 3, 446). Salpetrige Säure liefert eine in gelben irisierenden Blättchen krystallisierende Diazoverbindung (BAY. & Co., D. R. P. 75055). 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) gibt in alkal. Lösung mit Benzolsulfochlorid ein N-Benzolsulfonyl-Derivat, das mit diazotierter Pikraminsäure in schwach alkalischer Lösung einen schwarzen nachchromierbaren Monoazofarbstoff liefert (B. A. S. F., D. R. P. 156157; C. 1904 II, 1674). Verbindet sich mit 1 Mol. einer Diazoverbindung in saurer Lösung zu Monoazofarbstoffen, indem die Diazogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe eintritt; kuppelt man erst in saurer, dann in alkalischer Lösung, so erhält man Diazo-farbstoffe der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4), indem die zweite Diazogruppe in o-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt (B. A. S. F., D. R. P. 81241, 116899, 117187; *Frdl.* 4, 772; 6, 858, 988). Die Monoazofarbstoffe, die aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) und Diazoverbindungen entstehen, gehen durch Erhitzen mit Natronlauge in solche der 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) über (B. A. S. F., D. R. P. 80234; *Frdl.* 4, 762). — Verwendung der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz*, *Tab.* No. 218; vgl. ferner B. A. S. F., D. R. P. 71199, 81241, 105667, 114906, 116414, 116899, 117187, 119958, 120690; *Frdl.* 3, 608; 4, 772; C. 1900 I, 381; II, 1094; 1901 I, 73, 211, 287, 1075, 1395; BAY. & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; C. 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224.



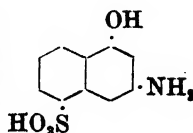
#### Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 273).

**2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2159) durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (GATTERMANN, SCHULZE, B. 30, 51). — Farblose Blätter oder Nadeln. Fast unlöslich in kaltem Wasser (GA., SCH.). Spaltet bei Behandlung in Natriumsulfid-Lösung mit Natriumamalgam unter Durchleitung von  $SO_2$  die Sulfogruppe ab und geht in 2-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 665) über (GA., SCH.). Liefert bei der Einw. von Natriumnitrit in Gegenwart von Kupferchlorid 2-Diazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 476).

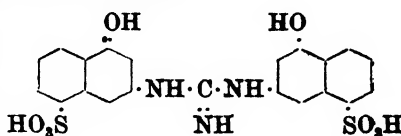


Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.

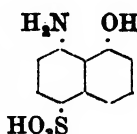
**3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4.8) mit Kali bei ca. 215° (BAYER & Co., D. R. P. 85241; *Frdl.* 4, 586; Patentanmeldung F. 8070 [1895]; *Frdl.* 4, 593). — Nadeln (aus heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösungen der Salze fluorescieren schwach grün; Eisenchlorid und Chlorkalk färben braun; die Diazoverbindung ist gelb, schwer löslich (B. & Co., Patentanmeldung F. 8070). Durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 200° entsteht 1.3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 304) (B. & Co., D. R. P. 85241). Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure im Autoklaven auf 235° erhält man 1.3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978) (B. & Co., D. R. P. 87429; *Frdl.* 4, 584).



**N.N'-Bis-[4-oxy-8-sulfo-naphthyl-(2)]-guanidin**  $C_{24}H_{17}O_6N_5S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man behandelt 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) in sodaalkalischer Lösung mit Thiophosgen (BAYER & Co., D. R. P. 116201; *C.* 1901 I, 70) oder kocht das Natriumsalz der Säure in wäbr. Alkohol mit Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefel (B. & Co., D. R. P. 122286; *C.* 1901 II, 380) und erwärmt das entstandene Natriumsalz des N.N'-Bis-[4-oxy-8-sulfo-naphthyl-(2)]-thioharnstoffs in wäbr. Lösung mit Ammoniak und Bleioxyd (B. & Co., D. R. P. 129417; *C.* 1902 I, 789). — Pulver. Schwer löslich in Alkohol, löslich in kaltem, leicht löslich in heißem Wasser (B. & Co., D. R. P. 129417).



**8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5), Aminonaphtholsulfonsäure**  $S C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.8) (S. 787) mit 4—5 Tln. Ätzkali und 1 Tl. Wasser auf eine 200° nicht übersteigende Temperatur (BAYER & Co., D. R. P. 75317; *Frdl.* 3, 450; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 63074; *Frdl.* 3, 687). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-sulfonsäure-(4) (S. 754) durch Einw. von Aceton und anhaltendes Kochen des Kondensationsproduktes  $HO_2S \cdot C_{10}H_5 \cdot \begin{smallmatrix} NH \\ | \\ NH \end{smallmatrix} \cdot C(CH_3)_2$  (Syst. No. 3707) mit überschüssiger Natriumdisulfid-



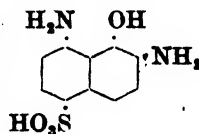
lösung oder aus dem Natriumsalz der Säure durch gleichzeitige Einw. von Aceton und Natriumdisulfid und Behandlung des Produktes mit Alkali (B. A. S. F., D. R. P. 120016; *C.* 1901 I, 1074; BUCHERER, *J. pr.* [2] 70, 349). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Alkohol, schwer in Wasser; die alkalische Lösung fluoresciert bläulichgrün (B. A. S. F., D. R. P. 63074). Grad der Farbveränderung von Methylorange durch 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 1249. Eisenchlorid färbt die Lösungen der Säure vorübergehend smaragdgrün, Chlorkalk erzeugt eine schmutzig braune Färbung, die bei Überschuß an Chlorkalk verschwindet; mit salpetriger Säure entsteht eine gelbrote, leicht lösliche Diazoverbindung (BAY. & Co., D. R. P. 75317). Ammoniakalische Silberlösung wird leicht reduziert (BAY. & Co., D. R. P. 75317). 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gibt bei der Sulfurierung 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2.5) (S. 839) (B. A. S. F., D. R. P. 125696; *C.* 1901 II, 1187). Liefert beim Erhitzen mit Ätznatron auf 220° bis 250° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 306) (BAY. & Co., D. R. P. 80315; *Frdl.* 4, 549). Diese entsteht auch durch Erhitzen des Natriumsalzes mit Natriumdisulfid und Wasser und Zersetzung des Reaktionsproduktes mit siedender Natronlauge (BAY. & Co., D. R. P. 109102; *C.* 1900 II, 359). Bildung eines blauen Farbstoffs bei der Überführung in Schwefelfarbstoffe durch Erhitzen mit Schwefel und Schwefelalkali: BAY. & Co., D. R. P. 113195; *C.* 1900 II, 552. Überführung in N-Nitroaryl-Derivate: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* 1899 I, 954; in ein Benzoylderivat: B. A. S. F., D. R. P. 63074; *Frdl.* 3, 687. 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) gibt mit Diazoverbindungen in saurer Lösung, indem die Diazogruppe in o-Stellung zur Aminogruppe tritt, Monoazofarbstoffe, die bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure 7.8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 836) liefern (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 193350; *C.* 1908 I, 999). Gibt, erst in saurer, dann in alkalischer Lösung gekuppelt, Disazofarbstoffe, indem die zweite Diazogruppe in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe tritt (B. A. S. F., D. R. P. 91855, 114976, 117187; *Frdl.* 4, 774; 6, 854, 988; *C.* 1900 II, 1142; 1901 I, 287). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 220, 324, 325, 336, 384, 387, 388, 390, 420, 422, 423, 425, 465, 478; vgl. ferner Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 90962, 94080, 94081, 94082, 95341, 98969, 103926, 110619, 117147, 140710; *Frdl.* 4, 945, 946, 947; *C.* 1898 I, 589; II, 1112; 1899 II, 922; 1900 II, 303; 1901 I, 239; 1903 I, 1058; B. A. S. F., D. R. P. 91855, 105667, 114906, 114976, 116349, 116414, 117187; *Frdl.* 4, 774; *C.* 1900 I, 381; II, 1094, 1142; 1901 I, 73, 287; CASSELLA & Co., D. R. P. 94288; *Frdl.* 4, 716; BAY. & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224; JÄGER, D. R. P. 203535, 209269; *C.* 1906 II, 1792; 1909 I, 1624.

Verwendung des Benzoylderivates zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 63074; *Frdl.* 3, 686.

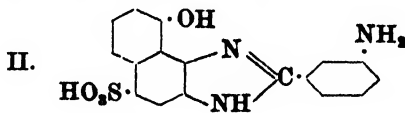
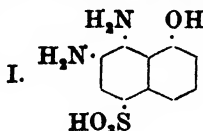
**8-Anilino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)**  $C_{15}H_{13}O_4NS = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Wasser unter Druck auf  $120^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* 1907 I, 1653). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 179829; *C.* 1907 I, 1367. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Auch in kaltem Wasser ziemlich löslich (B. & Co., D. R. P. 181929). — Neutrales Natriumsalz. Krystalle. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 181929).

**8-p-Toluidino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)**  $C_{17}H_{15}O_4NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit p-Toluidin, saurem p-Toluidin und Wasser unter Druck auf  $120^\circ$  (BAYER & Co., D. R. P. 181929; *C.* 1907 I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser.

**2,8-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 2,8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus den in alkalischer Lösung hergestellten (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 609) Monoazofarbstoffen der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) durch reduktive Spaltung (SCHULTZ, D. R. P. 101953; *C.* 1899 I, 1143). — Verwendung als photographischer Entwickler: SCHULTZ.

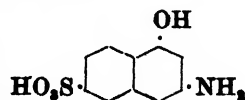


**7,8-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 7,8-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_{10}O_4N_2S$ , s. Formel I. B. Bei der Reduktion des Monoazofarbstoffs, der aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) mit diazotierter Sulfanilsäure in salzsaurer Lösung entsteht, mit Zinnchlorür + Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193350; *C.* 1908 I, 999). — Löst sich durch Erhitzen mit 3-Nitro-benzaldehyd in saurer Lösung und Reduktion des Kondensationsproduktes mit Eisen und Salzsäure in die Oxy-[aminophenyl]-naphthimidazol-sulfonsäure der Formel II (Syst. No. 3781) überführen.

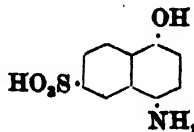


Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 274).

**3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(4,7) (S. 788) mit Alkalien (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 7978 [1894]; *Frdl.* 4, 593; D. R. P. 84991; *Frdl.* 4, 927). Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3,6) (Bd. XI, S. 277) mit Ammoniak und Salmiak unter Druck auf  $180^\circ$  (KALLE & Co., D. R. P. 94079; *C.* 1898 I, 227). — Blättchen (aus Kochsalz-Lösung). Sehr leicht löslich in Wasser; die Lösungen der Salze fluorescieren grüngelb (K. & Co.). Beim Erhitzen mit verd. Alkalien, verd. Säuren oder Wasser entsteht 1,3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 304) (B. & Co., D. R. P. 84991). Bei der Einw. von Ammoniak entsteht Naphthylendi-amin-(1,3)-sulfonsäure-(6) (S. 768) (K. & Co.).



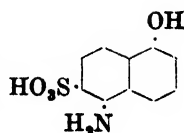
**4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch elektrolytische Reduktion von 8-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 187) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* 4, 59). — Nadeln (aus Salzsäure). Löslich in kaltem Alkohol.



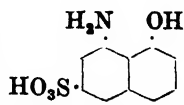
**4-Amino-thionaphthol-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_9O_3NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_7(SH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Chlor-8-nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 188) mit Schwefelammonium (CLEVE, *Öf. Sv.* 1893, 93). — Amorphe Fällung; nicht ganz rein erhalten. Leicht löslich in Alkalien und Ammoniak.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

**5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Kochen von Naphthylendiamin-(1.5)-sulfonsäure-(2) (S. 767) mit Natriumdisulfit-Lösung und Behandlung des Produktes mit Natronlauge (BUCHERER, UHLMANN, *J. pr.* [2] 80, 214). — Krystalle mit  $2H_2O$ .

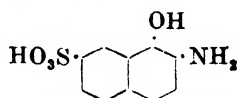


**8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.8) (S. 789) mit Alkalien unterhalb  $210^\circ$  (BAYER & Co., Patentanmeldung F. 4723 [1890]; *Frdl.* 3, 454). — Nadeln (aus viel heißem Wasser). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; die Lösung des Natriumsalzes fluoresciert schwach blau; gibt in wäßr. Lösung mit Eisenchlorid eine schwarzviolette, mit Chlorkalk eine rote Färbung, die bei Überschuß an Chlorkalk verschwindet; mit salpetriger Säure entsteht eine gelbe Lösung (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 68564; *Frdl.* 3, 487). Bei der Sulfurierung mit konz. Schwefelsäure entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 844) (CASSELLA & Co., D. R. P. 108848; *C.* 1900 I, 1214).

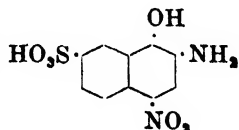


**Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 274).**

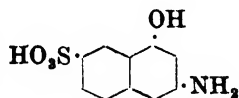
**2-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 2-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 2-Nitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275) in 16%iger Salzsäure mit Zinnchlorür in der Hitze (FINGER, *J. pr.* [2] 79, 444). — Krystalle mit  $2H_2O$  (aus Wasser). Färbt sich in alkalischer Lösung an der Luft dunkelgrün. — Beim Kochen der wäßr. Lösung des Natriumsalzes mit salzsaurem 6-Nitroso-3-dimethylamino-phenol (S. 131) in Gegenwart von Natriumacetat entsteht ein blauer Oxazinfarbstoff.



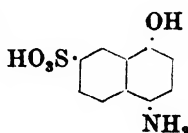
**4-Nitro-2-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_6O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275) durch Reduktion mit Schwefelalkali (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 189513; *C.* 1907 II, 2006). — Gelbe Krystalle. Schwer löslich in kaltem Wasser.



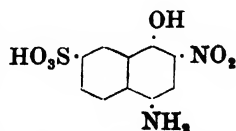
**3-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 3-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278) mit Ammoniak unter Druck (KALLE & Co., D. R. P. 94079; *C.* 1898 I, 227). — Löslich in Wasser; durch Kochsalz aussalzbar. Geht bei Einw. von Ammoniak in Naphthylendiamin-(1.3)-sulfonsäure-(7) (S. 769) über.



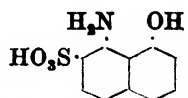
**4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolytische Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 186) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* 4, 59). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löslich in kaltem Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.



**2-Nitro-4-amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_6O_5N_2S$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl.: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 189513; *C.* 1907 II, 2006; FINGER, *J. pr.* [2] 79, 441. — *B.* Bei der Reduktion von 2.4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 275) mit Zinnchlorür und Salzsäure (LAUTERBACH, *B.* 14, 2029) in der Kälte (F.). — Goldgelbe Blättchen (aus Wasser). Ziemlich schwer löslich in heißem Wasser, unlöslich in kaltem; löslich in Alkalien mit intensiv blutroter Farbe (L.).

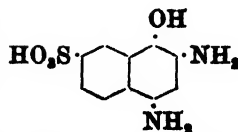


**8-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(2.8) (S. 790) durch Verschmelzen mit Ätzalkalien bei  $170-220^\circ$  (CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* 4, 557). Durch Kochen von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) (S. 845) mit 50%iger Schwefelsäure (C. & Co.). — Sternförmig gruppierte Prismen. — Gibt eine dunkelbraune, schwer lösliche Diazoverbindung.



*Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.*

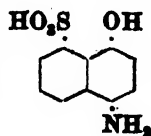
**2,4-Diamino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 2,4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_8O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 2,4-Dinitro-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, 275) mit einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  (GAMSS, B. 82, 232) oder mit Zinn und Salzsäure (LAUTERBACH, B. 14, 2029; vgl. G.). — Liefert, in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid (L.) oder mit Natriumnitrit oder in ammoniakalischer Lösung mit Luft (G.) behandelt, 3-Amino-naphthochinon-(1,4)-imid-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 862). —  $C_{10}H_8O_4N_2S + HCl$ . Nadeln oder Tafelchen (aus verd. Salzsäure). Ziemlich leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; verliert beim Erhitzen Salzsäure; färbt sich an der Luft rasch schwach rötlich; beim Erwärmen mit Alkalien färbt sich die Lösung schmutzig grüngelb, dann rot (G.). —  $Sn(C_{10}H_8O_4N_2S)_2 + 2 HCl + 4 SnCl_2$ . Blättchen. Oxydiert sich in feuchtem Zustande leicht an der Luft (L.).



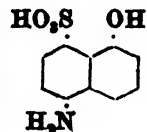
**O.N.N'-Triacetylderivat**  $C_{16}H_{10}O_7N_2S = (CH_3CO \cdot NH)_2C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3)_2 \cdot SO_2H$ . *B.* Durch Erwärmen von salzsaurer 2,4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat (GAMSS, B. 82, 233). —  $Ba(C_{16}H_{10}O_7N_2S)_2 + 3 \frac{1}{2} H_2O$ . Sternförmig gruppierte Nadeln. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser. Hygrokopisch. Bei der Einw. von Eisenchlorid auf die essigsäure Lösung des Salzes entsteht das Bariumsalz der 3-Acetamino-naphthochinon-(1,4)-sulfonsäure-(6) (S. 863).

**Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 275).**

**4-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 4-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_8O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch elektrolitische Reduktion von 5-Nitro-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 167) in schwefelsaurer Lösung (BAYER & Co., D. R. P. 81621; *Frdl.* 4, 58). — Nadeln (aus verd. Salzsäure). Löslich in Wasser, unlöslich in kaltem Alkohol. Reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Kälte.



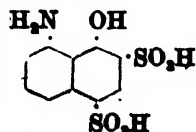
**5-Amino-1-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_8O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen von 8-Amino-4-acetamino-naphthalin-sulfonsäure-(1) mit Natriumdisulfidlösung am Rückflußkühler und Behandeln des Produktes mit Natronlauge (BUCHHEIM, UELMANN, *J. pr.* [2] 80, 207, 229). Aus 1,5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 305) mit heißer ammoniakalischer Ammoniumsulfidlösung (B., U., *J. pr.* [2] 80, 210, 232). — Nadeln. Wird an der Luft graublau. — Kann durch Erhitzen mit Natriumdisulfidlösung in 1,5-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), mit ammoniakalischer Ammoniumsulfidlösung in Naphthylendiamin-(1,5)-sulfonsäure-(4) (S. 755) übergeführt werden.



**Aminoderivate von Disulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.**

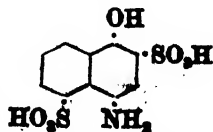
**Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2,4) (Bd. XI, S. 276).**

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2,4), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2,4)**  $C_{10}H_8O_4NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man trägt schwefelsaures 8-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 671) bei 5–10° in konz. Schwefelsäure ein und erwärmt das Gemisch auf dem Wasserbade (Bd. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 62289; *Frdl.* 3, 458). Durch weitere Sulfurierung der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(2) (S. 822) oder der 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (S. 834) (B. A. S. F., D. R. P. 82900; *Frdl.* 4, 552). — Blättchen (aus heißem Wasser). Sehr leicht löslich in Wasser, schwer in verd. Schwefelsäure; wird von Eisenchlorid blau gefärbt; läßt sich diazotieren (B. A. S. F., D. R. P. 62289). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F., D. R. P. 120048; *C.* 1901 I, 1075; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *C.* 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224.



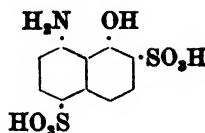
**Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2,5) (Bd. XI, S. 276).**

**4-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(2,5), 4-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2,5)**  $C_{10}H_8O_4NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man reduziert 4-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(2,5) [Naphthochinon-(1,4)-oxim-(4)-disulfonsäure-(2,5), Bd. XI, S. 334] (FRIEDLÄNDER, B. 28, 1535). — Nadeln (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser. Läßt sich nicht diazotieren und nicht mit Diazoverbindungen kuppeln. Bei anhaltendem Erwärmen mit Natriumamalgam entsteht 4-Amino-naphthol-(1) (Bd. XIII, S. 667).



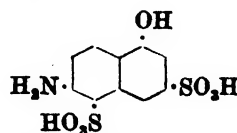
*Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.*

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Man trägt unter Rühren 200 kg wasserfreie 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835) in 600 kg Schwefelsäuremonohydrat bei gewöhnlicher Temperatur ein und fügt dann 300 kg rauchende Schwefelsäure (23%  $SO_3$ ) hinzu (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 125696; C. 1901 II, 1187). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. A. S. F.; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; C. 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224.



**Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5).**

**6-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Einw. von Ätzalkalien auf Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(1.5.7) (S. 800) bei 160–220° (BAYER & Co., D. R. P. 80878; *Frdl.* 4, 578). — Die Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert violettblau, die alkal. Lösung grün; Eisenchlorid färbt die wäßr. Lösung grün, Chlorkalk gelb (B. & Co., D. R. P. 80878). Liefert eine leicht lösliche, aussalzbar Diazoverbindung, die durch Sodalösung violettrot gefärbt wird (B. & Co., D. R. P. 80878) und bei Einw. von Kupferchlorür in 6-Chlor-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (Bd. XI, S. 277) übergeht (B. & Co., D. R. P. 96768; *Frdl.* 4, 845; C. 1898 II, 318). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 88846, 92469, 92708, 177178, 198102; *Frdl.* 4, 841, 844, 939; C. 1906 II, 1792; 1908 I, 1864; LEONHARDT & Co., D. R. P. 117950; C. 1901 I, 549; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 169732, 201213; C. 1906 I, 1810; 1908 II, 998. — Saures Natriumsalz. Nadelchen. Leicht löslich in Wasser (B. & Co., D. R. P. 80878).



**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5), Aminonaphtholdisulfonsäure**  $K C_{10}H_6O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. **B.** Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(4.6.8) mit Ätzalkalien bei 150° bis 220° (BAYER & Co., D. R. P. 80741; *Frdl.* 4, 564). — Die Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert blauviolett, die alkal. Lösung grünlichblau; Eisenchlorid ruft eine gelbgrüne, im Überschuß eine schmutzig-grünbraune Färbung hervor; mit Chlorkalk entsteht eine braunrote Färbung, welche durch überschüssigen Chlorkalk in schwache Gelbfärbung übergeht (B. & Co., D. R. P. 80741). Bildet eine sehr leicht lösliche Diazoverbindung, die durch Sodalösung schmutzigblauviolett wird (B. & Co., D. R. P. 80741). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin oder p-Toluidin und Wasser unter Druck erhält man 8-Anilino- bzw. 8-p-Toluidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (B. & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). Bildet zwei Reihen von Monoozofarbstoffen, je nachdem die Kuppelung mit 1 Mol. einer Diazoverbindung in alkalischer oder in saurer Lösung bewerkstelligt wird; vereinigt sich auch mit 2 Mol. Diazoverbindung zu Disazofarbstoffen (KALLE & Co., D. R. P. 99164; C. 1898 II, 1230). Durch Kuppelung in saurer Lösung mit diazotierter Sulfanilsäure entsteht ein leicht löslicher, intensiv bordeauxroter Azofarbstoff; diese Reaktion kann zum Nachweis von salpetriger Säure benutzt werden (ERDMANN, B. 33, 213). Verwendung der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz*, Tab. No. 43, 215, 219, 335, 338; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86814; *Frdl.* 4, 1013; KALLE & Co., D. R. P. 99164, 108266, 109063, 116639; C. 1898 II, 1230; 1900 I, 1079, 1215; 1901 I, 152; B. & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; C. 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224; CASSELLA & Co., D. R. P. 204707; C. 1909 I, 480. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; C. 1899 I, 954. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Sehr leicht löslich auch in kaltem Wasser (B. & Co., D. R. P. 80741).



**8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)**  $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH)(SO_2H)_2$ . **B.** Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) durch Erhitzen mit Anilin in Gegenwart von Wasser unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 179829; C. 1907 I, 1367. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 181929). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich (B. & Co., D. R. P. 181929).

**8-p-Toluidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)**  $C_{12}H_{11}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH)(SO_2H)_2$ . **B.** Analog derjenigen der vorhergehenden Verbindung (B. & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich.

*Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.*

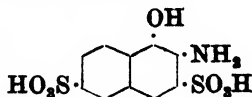


**2,8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.5), 2,8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5)**  $C_{10}H_8O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus den in alkal. Lösung hergestellten (vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 609) Monoazoderivaten der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) durch reduktive Spaltung (SCHULTZ, D. R. P. 101953; C. 1899 I, 1143). — Verwendung als photographischer Entwickler: SCH.

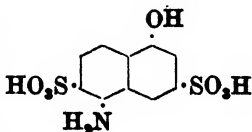


Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277).

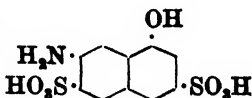
**2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_8O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man säuert eine Lösung des Natriumsalzes der Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 277), gemischt mit Natriumnitritlösung, an und reduziert die entstandene (nicht näher beschriebene) 2-Nitroso-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(2)-disulfonsäure-(3.6)] mit Zinnchlorür und Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474). — Bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit tritt Oxydation und Zersetzung ein; die Überführung in 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) gelingt aber, wenn man auf das saure Natriumsalz Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat einwirken läßt. — Saures Natriumsalz. Weißes Pulver. In kaltem Wasser sehr wenig löslich, in heißem Wasser leicht löslich; wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz in Nadeln gefällt. Löst sich in Alkalien mit schwachgelber Farbe; diese Lösungen färben sich an der Luft dunkelgrün.



**5-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_8O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erhitzt Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.5.7) (S. 300) mit Ätzkali auf 175°, bis eine Probe der Schmelze, in Wasser gelöst, rein blauviolette Fluoreszenz zeigt (CASSELLA & Co., D. R. P. 188505; C. 1907 II, 1467). — Geht beim Erhitzen mit 10%iger Schwefelsäure unter Druck auf 130—135° in die 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823) über.



**7-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_8O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800) durch Verschmelzen mit Alkali bei 220—260° (Höchster Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* 2, 283). — Sehr leicht löslich in Wasser, ebenso die Salze; die wäßr. Lösung der sauren Salze fluoresciert violettblau, auf Zusatz von Alkali blaugrün; Eisenchlorid und Chlorkalk färben die neutrale Lösung der Salze braun; salpetrige Säure liefert eine in Wasser ziemlich schwer lösliche, hellgelbe Diazoverbindung; beim Erhitzen mit Alkali über 260° entsteht die 7-Amino-1.3- oder 1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6 oder 3) (S. 858) (H. F., D. R. P. 53023). Wird durch Erhitzen mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° in 7-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (s. u.) übergeführt (CASSELLA & Co., D. R. P. 86070; *Frdl.* 4, 570). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schultz, Tab.* No. 44, 442, 443, 449, 453, 454, 455, 457; vgl. ferner Höchster Farbw., D. R. P. 90770, 96430; *Frdl.* 4, 727, 728; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 96767, 169826; C. 1898 II, 318; 1906 I, 1810; CASSELLA & Co., D. R. P. 80003, 105201, 108215, 111744; *Frdl.* 4, 864; C. 1900 I, 320, 1056; II, 610; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 109161, 114638; C. 1900 I, 1216; II, 997.

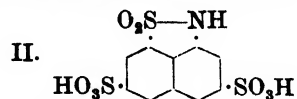
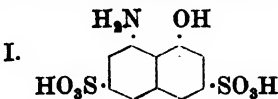


**7-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{19}H_{15}O_2NS_2$  =  $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_6(OH)(SO_3H)_2$ . B. Durch Erhitzen der 7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (s. o.) mit Anilin und salzsaurem Anilin auf 160° (CASSELLA & Co., D. R. P. 86070; *Frdl.* 4, 570). — Die neutrale Lösung der Säure wird mit Chlorkalklösung braunrot; sie liefert mit salpetriger Säure ein in Wasser sehr leicht lösliches Nitrosamin. Bildet mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Blättchen.

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6), Aminonaphtholdisulfonsäure**  $H \cdot C_{10}H_6O_2NS_2$ , Formel I. B. Aus 4.5-Dinitro-naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 218) durch Erhitzen mit wäßr. Lösungen von sauren oder neutralen Sulfiten, eventuell unter Druck bei Temperaturen von 100° bis 150° (BAYER & Co., D. R. P. 113944; C. 1900 II, 832). Aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) (S. 793) durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 110—120° oder durch Erhitzen mit verd. Alkalien auf 200—210° und Kochen der im letzteren Falle erhaltenen Produkte

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

mit verd. Schwefelsäure oder Salzsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 67062; *Frdl.* 3, 466). Man trägt 1.8-Azimino-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 3947), erhalten aus Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(3.6) mit salpetriger Säure, in verd. Schwefelsäure bei 100° langsam ein und erhitzt 3 Stdn. auf 170° (C. & Co., D. R. P. 69963; *Frdl.* 3, 467). Durch Erhitzen von 1 Tl. Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801)



mit 2 Tln. Ätznatron und etwas Wasser im offenen Gefäß auf 180—190° oder mit 1—2 Tln. 30—40%iger Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf ca. 210° (BAYER & Co., D. R. P. 69722; *Frdl.* 3, 468). Beim kurzen Erhitzen des Natriumsalzes des Sultams der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) mit 2—3 Tln. Ätznatron und etwas Wasser auf 180° (DRESSER, KOTHE, B. 27, 2150). Man trägt 40 g des Natriumsalzes des Sultams der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(3.4.7.6.8) (Syst. No. 4333) in eine Lösung von 120 g KOH und 30—40 ccm Wasser bei ca. 100° ein und erhitzt langsam bis auf 130° (D., K., B. 27, 2148). — Die Lösungen der sauren Salze fluorescieren bläulich, die alkal. Lösungen rotviolett (B. & Co., D. R. P. 69722; D., K.). Grad der Farbveränderung von Methyloxyorange durch 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) als Maß der Affinität: VELEY, *Soc.* 91, 1250. Reduziert ammoniakalische Silberlösung; Eisenchlorid gibt mit der Lösung der neutralen Salze eine braunrote Färbung, Chlorkalk eine braunrote Färbung, die bei Überschuß von Chlorkalk verschwindet (B. & Co., D. R. P. 69722). Beim Erhitzen der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit verdünnter (nicht mehr als 10%iger) Alkalilauge auf etwa 260—280° oder beim Erhitzen der Salze mit Wasser bis auf 280° entsteht 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) (B. & Co., D. R. P. 68721, 69722; *Frdl.* 3, 464, 468). Beim Verschmelzen mit starkem Alkali oberhalb 200° entsteht eine 8-Amino-(1.3 oder 1.6)-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6 oder 3) (S. 858) (B. & Co., D. R. P. 75097; *Frdl.* 3, 474). Beim Verschmelzen mit Schwefel und Alkalisulfiden bilden sich blaue Baumwollfarbstoffe (B. & Co., D. R. P. 113195; C. 1900 II, 552). Salpetrige Säure erzeugt eine in gelben Nadeln krystallisierende Diazoverbindung (C. & Co., D. R. P. 67062). Die Diazoverbindung läßt sich durch Einw. von Natriumsulfidlösung, Behandlung des Reaktionsproduktes mit Essigsäure und Zinkstaub und Kochen mit Salzsäure in 8-Hydrazino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2082) überführen (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 94632; *Frdl.* 4, 619). Trägt man die Diazoverbindung in Sodalösung ein und reduziert den gebildeten Farbstoff mit Zinnchlorür und Salzsäure, so erhält man 2.8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 843) (H. F., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 610). Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Äthylbromid oder Benzylchlorid in Gegenwart von Kreide wird das entsprechende N-Äthyl- bezw. N-Benzyl-Derivat gebildet (C. & Co., D. R. P. 73128; *Frdl.* 3, 467). Gibt bei der Acetylierung 8-Acetamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (G. f. ch. I., D. R. P. 113892; *Frdl.* 6, 1024; C. 1900 II, 704). Liefert beim Kochen des Natriumsalzes mit chlor-essigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung 8-[Carboxymethylamino]-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 842) (OEHLER, D. R. P. 152679; C. 1904 II, 272). Liefert beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Anilin und Wasser auf 120° unter Druck 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 842) (B. & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) bildet 2 Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem man die Kupplung in saurer oder in alkalischer Lösung vornimmt (BAYER & Co., D. R. P. 62368; *Frdl.* 3, 606). Kuppelt man erst in saurer, dann in alkalischer Lösung, so erhält man Disazofarbstoffe (C. & Co., D. R. P. 65651; *Frdl.* 3, 675). Bei der Kupplung in saurer Lösung tritt die Diazogruppe in die o-Stellung zur Aminogruppe, bei der Kupplung in alkalischer Lösung in die o-Stellung zur Hydroxylgruppe (SCHÖLLKOPF, D. R. P. 153557; C. 1904 II, 759). Die in saurer Lösung gewonnenen Azofarbstoffe gehen durch Behandlung mit salpetriger Säure in der Kälte sowie durch Erwärmen mit Mineralsäuren oder Alkalien leicht in Farbstoffe der 1.8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 307) über (C. & Co., D. R. P. 70345; *Frdl.* 3, 602). Über die Einw. von diazotiertem o-Tolidin (Bd. XIII, S. 256) auf 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) vgl. PAUL, *Z. Ang.* 17, 363. 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) findet ausgedehnte Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Echtsäurefuchsin (Schultz, *Tab.* No. 41), Lanacylviolett (Schultz, *Tab.* No. 186), Sulfonsäureblau (Schultz, *Tab.* No. 188, 189), Naphtholblauschwarz (Schultz, *Tab.* No. 217), Diaminschwarz BH (Schultz, *Tab.* No. 333), Diaminblau BB (Schultz, *Tab.* No. 337), Diaminreinblau (Schultz, *Tab.* No. 426), Chloramingrün (Schultz, *Tab.* No. 470), Diamingrün B (Schultz, *Tab.* No. 474). Über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner Schultz, *Tab.* No. 187, 261, 264, 334, 336, 353, 381, 382, 383, 386, 390, 391, 425, 430, 438, 439, 441, 443, 446, 448, 462, 463, 464, 466, 467, 468, 469, 471, 472, 473, 475; BAYER & Co., D. R. P. 62368, 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; *Frdl.* 3, 606; C. 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224; CASSELLA & Co., D. R. P. 65651, 66351, 68462, 70393, 74593, 75762, 86716, 94288, 95190, 112820; *Frdl.* 3, 603, 674, 675, 677, 684; 4, 716, 870, 873; C. 1900 II,

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

512; OEHLEB, D. R. P. 70201; *Frdl.* 3, 692; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 83244, 120081, 170045; *Frdl.* 4, 972; C. 1901 I, 1128; 1906 I, 1718; GEIGY & Co., D. R. P. 103149; C. 1899 II, 504; LEMONHARDT & Co., D. R. P. 108546; C. 1900 I, 1183; Chem. Fabr. SANDOZ, D. R. P. 109161, 158134; C. 1900 I, 1216; 1905 I, 705; SCHÖLLKOPF, D. R. P. 153557; C. 1904 II, 750. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; C. 1899 I, 954.

$\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadelchen. Schwer löslich in kaltem, leichter in heißem Wasser (DRESSEL, KOTHE). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_7\text{NS}_2)_2 + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schwer löslich; wird bei 150° wasserfrei (D., K.).

**8 - Äthylamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Durch 20-stdg. Erhitzen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Äthylbromid und wenig 50%igem Alkohol bei Gegenwart von Kreide im geschlossenen Gefäß auf 60° (CASSELLA & Co., D. R. P. 73128; *Frdl.* 3, 467). — Krystalle (aus verd. Alkohol). Leicht löslich in Wasser, schwer in absol. Alkohol; salpetrige Säure erzeugt eine leicht lösliche Nitrosoverbindung; die Salze sind leicht löslich (C. & Co., D. R. P. 73128). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 86716; *Frdl.* 4, 870; Höchster Farb., D. R. P. 116730; C. 1901 I, 152; BAYER & Co., D. R. P. 199080; C. 1908 II, 213.

**8 - Anilino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Beim Erwärmen der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) oder ihres Natriumsalzes mit Anilin und Wasser unter Druck auf 120° (BAYER & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 179829; C. 1907 I, 1367. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser, auch in kaltem, sehr wenig in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 181929). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in Alkohol (B. & Co., D. R. P. 181929).

**8 - [4-Chlor-anilino] - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_7\text{NClS}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Analog der vorhergehenden Verbindung (BAYER & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in heißem, schwer in kaltem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

**8 - p-Toluidino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Analog derjenigen der 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (B. & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich in Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln.

**8 - Benzylamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Durch Kochen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) in wäßr. Lösung mit Benzylchlorid in Gegenwart von Kreide am Rückflußkühler (CASSELLA & Co., D. R. P. 73128; *Frdl.* 3, 468). — Schwer löslich in Wasser und Alkohol, verhält sich ähnlich der entsprechenden N-Äthyl-Verbindung (C. & Co., D. R. P. 73128). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 86716; *Frdl.* 4, 870.

**8 - β-Naphthylamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Analog derjenigen der 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (BAYER & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser.

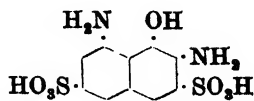
**8 - p-Anisidino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Analog derjenigen der 8-Anilino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (B. & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Saures Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich. — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Leicht löslich, aber leicht aussalzbar.

**8 - Acetamino - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6)**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Acetylierung (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 113892; C. 1900 II, 704). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: *Schulz, Tab.* No. 42, 66; vgl. ferner G. f. ch. I., D. R. P. 113892; BAYER & Co., D. R. P. 180089; *Frdl.* 3, 721.

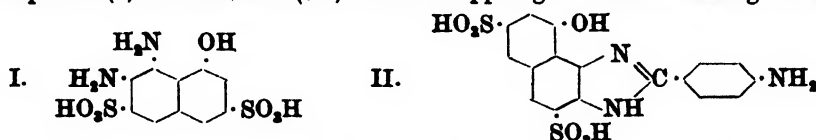
**8 - [Carboxymethyl-amino] - naphthol - (1) - disulfonsäure - (3.6), N-[8-Oxy-3.6-disulfo-naphthyl-(1)]-glycin**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_7\text{NS}_2 = \text{HO} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . B. Durch Kochen des Natriumsalzes der 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit chloressigsaurem Natrium in Gegenwart von Natriumacetat in wäßr. Lösung (OEHLEB, D. R. P. 152679; C. 1904 II, 273). — Gelbbraunes Pulver. In Alkohol unlöslich; die Lösung in Wasser fluoresciert schwach blau (O.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: O.; BAYER & Co., D. R. P. 199080; C. 1908 II, 213.

Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

**2,8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)**, **2,8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6), trägt die Diazoniumverbindung in kalte Soda-lösung ein und reduziert das Reaktionsprodukt mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 92012; *Frdl.* 4, 610). Aus den Azofarbstoffen, die man aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kupplung in alkal. Lösung erhält, durch Reduktion (H. F.; SCHULTZ, D. R. P. 101953; *C.* 1899 I, 1143). — Ziemlich löslich in Wasser; die wäbr. Lösung wird von Eisenchlorid bordeauxrot, von Chlorkalk gelbrot gefärbt (H. F.). — Verwendung als photographischer Entwickler: SCH.



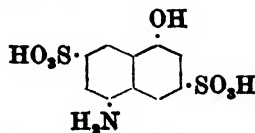
**7,8-Diamino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6)**, **7,8-Diamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_{10}O_7N_2S_2$ , Formel I. B. Aus den Azofarbstoffen, die man aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) durch Kupplung in saurer Lösung erhält, durch



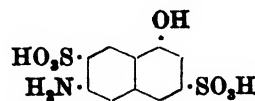
Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 193350; *Frdl.* 9, 183; *C.* 1908 I, 999). — Liefert beim Erwärmen mit 4-Nitro-benzaldehyd in alkoholisch-essigsaurer Lösung ein Naphthimidazol-derivat, das bei der Reduktion in das Naphthimidazol-derivat der Formel II (Syst. No. 3781) übergeht.

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 278).

**5-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)**, **5-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7)**  $C_{10}H_9O_7NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Verschmelzen der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) mit Alkali bei 160—170° (CASSELLA & Co., D. R. P. 75432; *Frdl.* 3, 484). — Krystalle (aus wenig Wasser). Leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 75432). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 83011; *Frdl.* 4, 866; KALLÉ & Co., D. R. P. 206462; *C.* 1909 I, 1057. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; *C.* 1899 I, 954.

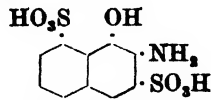


**6-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7)**, **6-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.7)**  $C_{10}H_9O_7NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.5.7) (S. 802) durch Erhitzen des sauren Natriumsalzes mit 2 $\frac{1}{2}$  Tln. Natronlauge von 35° Bé auf 190° (OEHLER, D. R. P. 158147; *C.* 1905 I, 706). — Die wäbr. Lösung des sauren Natriumsalzes wird auf Zusatz von Eisenchlorid gelbbraun, mit Natriumhypochlorit rötlichbraun. Die Säure gibt eine leicht lösliche, rötlichorangefarbene, aussalzbare Diazoverbindung, die durch Sodaauslösung rötlichviolett wird. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Oz. — Saures Natriumsalz. Krystalle. Leicht löslich in Wasser.



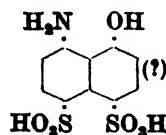
Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278).

**2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.8)**, **2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8)**  $C_{10}H_9O_7NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man läßt auf Naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (Bd. XI, S. 278) diazotiertes Anilin einwirken und unterwirft den entstandenen Azofarbstoff der reduzierenden Spaltung (BERNTSEN, B. 23, 3093). — Bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat erhält man 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.8) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* 1906 II, 474).



Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.5).

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.5)(P)**, **8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.5)(P)**, Aminonaphtholdisulfonsäure L  $C_{10}H_9O_7NS_2$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. BUCHHEIM, BARSON, *J. pr.* [2] 111 [1925], 324, 336. — B. Durch Kochen von Naphthylendiamin-(1.8)-disulfonsäure-(4.5)(?) (S. 790) mit 20%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler (CASSELLA & Co., D. R. P. 73048; *Frdl.* 3, 473). —

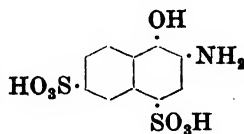


Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

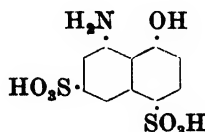
Nadeln (aus Wasser). Mäßig löslich in Wasser (C. & Co.). — Liefert eine gelbe, sehr leicht lösliche Diazoverbindung, die durch Alkali rotviolett wird (C. & Co.). Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen (C. & Co.).

Aminoderivate der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278).

**2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kuppelt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 278) mit diazotiertem Anilin und reduziert den erhaltenen Azofarbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, B. 26, 1282). — Gibt bei der Oxydation mit Salpetersäure Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 333) (BÖNIGER, B. 27, 3052).



**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6), Aminonaphtholdisulfonsäure**  $B\ C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) (S. 837) mit konz. Schwefelsäure (CASSELLA & Co., D. R. P. 108848; C. 1900 I, 1214). — Die Säure bzw. ihr saures Natriumsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich; die alkal. Lösung fluoresciert violett (C. & Co., D. R. P. 108848). Liefert eine hellgelbe, ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung (C. & Co., D. R. P. 108848). Gibt beim Erhitzen mit Wasser in neutraler Lösung auf 200° 1.8-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 306); wird durch Erhitzen mit 20%iger Schwefelsäure auf 200° oder durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 140° in die 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(6) zurückverwandelt (C. & Co., D. R. P. 108848). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Schultz, Tab. No. 216, 389; vgl. ferner C. & Co., D. R. P. 108848; BAYER & Co., D. R. P. 198102, 199175, 200115, 202116, 202117; C. 1908 I, 1864; II, 214, 362, 1224. Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; C. 1899 I, 954.

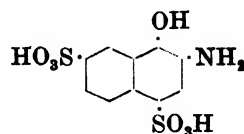


**8-Äthylamino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6)**  $C_{12}H_{15}O_2NS_2 = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ . B. Man erhitzt 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) in wäbr. Sodalösung mit Alkohol und Äthylbromid im geschlossenen Gefäß 12 Stdn. lang auf 90° (LEONHARDT & Co., D. R. P. 107516; C. 1900 I, 1054). — Krystallisiert aus konz. Lösung. Leichter löslich als die nicht alkylierte Säure. Durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure auf 130° wird die 4-Sulfogruppe abgespalten. Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: L. & Co.

**8-p-Toluidino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6)**  $C_{17}H_{15}O_2NS_2 = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_{10}H_4(OH)(SO_3H)_2$ . B. Aus 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.6) durch Erhitzen des Natriumsalzes mit p-Toluidin und Wasser unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181929; C. 1907 I, 1653). — Neutrales Natriumsalz. Nadeln. Ziemlich leicht löslich.

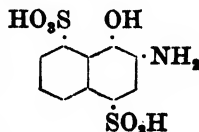
Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279).

**2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man führt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) in die (nicht näher beschriebene) Nitrosoverbindung über und reduziert diese (REVERDIN, DE LA HARPE, B. 26, 1282). Man kuppelt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 279) mit diazotiertem Anilin und reduziert den entstandenen Azofarbstoff (R., DE LA H.). — Nadeln. Liefert bei der Oxydation Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 333) (BÖNIGER, B. 27, 3054). Läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege diazotieren (R., DE LA H.); gibt bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart eines Kupfersalzes glatt die 2-Diazo-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.7) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474).



Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8) (Bd. XI, S. 279).

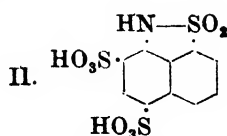
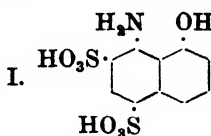
**2-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.8), 2-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kuppelt Naphthol-(1)-disulfonsäure-(4.8) mit diazotiertem Anilin und reduziert den entstandenen Azofarbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, B. 26, 1283). — Krystalle (aus konz. Lösung in Gegenwart von Salzsäure). — Läßt sich auf dem gewöhnlichen Wege diazotieren (R., DE LA H.); Diazotierung durch Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat: GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474.



Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.

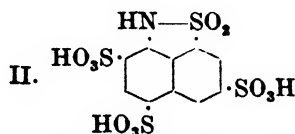
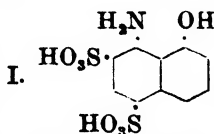
## Aminoderivat der 1-Oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7).

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7), 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , Formel I. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes des Sultams der Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(2.4.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) mit 2 bis 3 Tln. Ätznatron und 0,2—0,3 Tln. Wasser auf 180—190° (DRESSEL, KOTHE, B. 27, 2141; BAYER & Co., D. R. P. 80668; *Frdl.* 4, 562; vgl. CASSELLA & Co., D. R. P. 75710; *Frdl.* 4, 558; B. & Co., D. R. P. 77703; *Frdl.* 4, 748). — Die alkal. Lösung fluoresciert grün; Eisenchlorid gibt mit der Lösung des sauren Natriumsalzes eine grüne Färbung (D., K.). Chlorkalk gibt eine braungüne Färbung, die mit überschüssigem Chlorkalk rotbraun wird (B. & Co., D. R. P. 80668). Beim Erhitzen mit starker Natronlauge unter Druck auf Temperaturen oberhalb 250° entsteht 1,8-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 307) (B. & Co., D. R. P. 77703, 80668). Durch Kochen mit der 20-fachen Menge 50%iger Schwefelsäure entsteht 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (C. & Co., D. R. P. 75710). Liefert beim Verschmelzen mit Schwefel und Schwefelalkali ein Produkt, aus dem ein blauer Baumwollfarbstoff isoliert werden kann (B. & Co., D. R. P. 113195; C. 1900 II, 552). 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(5.7) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. Diaminreinblau (*Schultz*, Tab. No. 424); über Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen s. ferner: *Schultz*, Tab. No. 419, 422; B. & Co., D. R. P. 77703, 89910; *Frdl.* 4, 748, 937; Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 82966, 93853; *Frdl.* 4, 951, 952. — Verwendung von N-Nitroaryl-Derivaten zur Darstellung von Azofarbstoffen: Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 101286; C. 1899 I, 954. —  $NaC_{10}H_7O_2NS_2 + H_2O$ . Nadelchen. Löst sich sehr leicht in Wasser (D., K.).

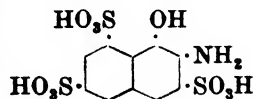


## Aminoderivate von Trisulfonsäuren des 1-Oxy-naphthalins.

**8-Amino-1-oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.5.7), 8-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.5.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_3$ , Formel I. B. Durch Erhitzen der Alkalisalze des Sultams der Naphthylamin-(1)-tetrasulfonsäure-(2.4.6.8) (Formel II) (Syst. No. 4333) mit Alkali und etwas Wasser auf 150—160° (BAYER & Co., D. R. P. 84597; *Frdl.* 4, 563). — Die Lösung der sauren Salze fluoresciert violettblau, die alkal. Lösung grünblau. Eisenchlorid färbt die Lösung der sauren Salze grün, Chlorkalk gelb. — Saures Kaliumsalz. Zu Kugeln vereinigte Nadelchen.



**2-Amino-1-oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), 2-Amino-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8)**  $C_{10}H_7O_2NS_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion des durch Kupplung von diazotiertem Anilin mit Naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) erhaltenen Azofarbstoffs mit Zinnchlorür und Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474). — Gibt bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupfersulfat die 2-Diazo-naphthol-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8). — Saures Natrium Salz. Schwach rosa gefärbtes Krystallpulver. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser. Die orangegelbe alkalische Lösung färbt sich an der Luft dunkelgrün.

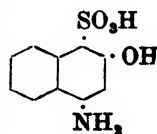


2. **Aminoderivate von Sulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins**  $C_{10}H_7O = C_{10}H_7 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 627). Vgl. auch No. 3, S. 853.

## Aminoderivate von Monosulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins.

Aminoderivat der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 281).

**4-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(1), 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(1)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Auflösen von 4-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 682) in 3—4 Tln. Schwefelsäuremonohydrat (FRIEDLÄNDER, RÜDT, B. 29, 1609). — Nadeln. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser. Die Lösungen der Alkalisalze zeigen schwach grüne Fluoreszenz. — Gibt mit Wasser bei 120° 1,3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 978).



Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.



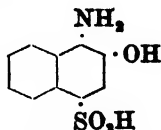
## Aminoderivat der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3).

**7-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(3), 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_7O_4NS = H_2N \cdot \text{C}_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H$ . Zur Konstitution vgl. FRIEDLÄNDER, *Ch. Z.* 16, 1802; *Frdl.* 3, 414. — B. Durch Erhitzen des Natriumsalzes der 2,7-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 308) mit 30%igem Ammoniak unter Druck bis 120–150° (Akt.-Ges. f. Anilin., D. R. P. 63956; *Frdl.* 3, 491). — Krystallinisch. Sehr wenig löslich in Wasser; die Alkalisalze sind in Wasser leicht löslich (A.-G. f. A.). Chlorkalk erzeugt eine gelbe, beim Erhitzen braune, Chromsäure eine dunkelbraune Färbung; Eisenchlorid färbt dunkel-schwarzgrün (A.-G. f. A.). Liefert 2 Reihen von Monoazofarbstoffen, je nachdem die Kupplung in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird (A.-G. f. A.).

## Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 262).

**1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(4), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man verreibt eine 6–7%ige Paste von 1-Nitroso-naphthol-(2) [Naphthochinon-(1,2)-oxim-(1); Bd. VII, S. 712] mit 3–4 Tln. kalter Natriumdisulfidlösung von 40° B $\epsilon$  und säuert die Lösung mit der 3–4-fachen Menge Salzsäure (von 21° B $\epsilon$ ) zweckmäßig bei 30–40° an (BÖNIGER, *B.* 27, 23; vgl. M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 42, 156; 44, 522). Bei der Einw. von Natriumhydrosulfid  $Na_2S_2O_4$  auf eine siedende alkalische Lösung von 1-Nitroso-naphthol-(2) (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] 76, 136). Aus 3-Chlor-1-nitroso-naphthol-(2) [3-Chlor-naphthochinon-(1,2)-oxim-(1); Bd. VII, S. 721] durch Auflösen in heißer 35%iger Natriumdisulfidlösung und Versetzen mit Salzsäure (M. SCHM., *J. pr.* [2] 44, 529). Beim Erwärmen von Naphthochinon-(1,2)-chlorimid-(1) (Bd. VII, S. 712) mit Natriumdisulfidlösung (FRIEDLÄNDER, REINHARDT, *B.* 27, 241). — Nadelchen (mit  $\frac{1}{2} H_2O$ ). Unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther und Benzol (M. SCHM.). Löslich in heißer Natriumdisulfidlösung mit blauer Fluorescenz (M. SCHM.). — Oxydiert sich in alkal. Lösung an der Luft; das Oxydationsprodukt gibt beim Erwärmen in der alkal. Lösung einen braunen Farbstoff, welcher sich in heißem Wasser mit grüner Farbe löst (DAHL & Co., D. R. P. 82097; *Frdl.* 4, 500). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) reduziert ammoniakalische Silberlösung (M. SCHM.). Bei der Oxydation mit 20%iger Salpetersäure entsteht Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330); die gleiche Verbindung entsteht bei Verwendung anderer Oxydationsmittel, wie salpetrige Säure, Chlor, Brom oder Bleidioxid (Bö., *B.* 27, 24). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) wird durch Chromsäuremischung zu Phthalsäure oxydiert (F., R.), ebenso durch elektrolytische Oxydation (PANCHAUD DE BOTTENS, *Z. El. Ch.* 8, 675). Bei der Einw. von Natriumamalgam auf eine Lösung von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) in Natriumacetatlösung erfolgt Abspaltung der Sulfogruppe unter Bildung von 1-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 676) (F., R.). Beim Erhitzen mit konz. Salzsäure unter Druck auf 150–160° erfolgt Zersetzung unter Bildung von Schwefelsäure, Ammoniak und einer dunklen stickstoffhaltigen Masse (M. SCHM.). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) ist auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. bei der Einw. von salpetriger Säure in Gegenwart von freier Mineralsäure nicht diazotierbar; sie wird unter diesen Bedingungen zu Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) oxydiert; die Überführung in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202) gelingt aber, wenn man sie bei Abwesenheit von freier Mineralsäure und Gegenwart von Kupfersulfat (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* 1906 II, 474) oder von Zinksulfat (KALLE & Co., D. R. P. 175593; *C.* 1906 II, 1699) mit Natriumnitrit behandelt. 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) gibt beim Schütteln mit Essigsäureanhydrid und verd. Natronlauge unterhalb 0° 1-Amino-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (s. u.) (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *C.* 1907 I, 1714). Kondensation von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) mit  $\beta$ -Naphthochinon und Naphthochinon-(1,2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330): D. & Co., D. R. P. 82740, 83969; *Frdl.* 4, 502, 503. Gibt beim Erhitzen mit Phenylhydrazin und Natriumsulfidlösung auf dem Wasserbade 3,4-Bis-phenylhydrazino-naphthalin-sulfonsäure-(1) (Syst. No. 2082) und eine lösliche Verbindung, die mit Alkali 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2160) und 2-Benzolazo-naphthol-(1)-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2159) liefert (BUCHNER, SONNENBURG, *J. pr.* [2] 81, 10, 35; vgl. auch BU., SKYDE, D. R. P. 208960; *C.* 1909 I, 1951). — 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) findet Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen, z. B. von Eriochromrot (Schultz, *Tab.* No. 29) und Eriochromblauschwarz (Schultz, *Tab.* No. 180, 181); über Verwendung zur Herstellung von Azofarbstoffen s. ferner WEILER-TER MEER, D. R. P. 155083; *C.* 1904 II, 1355; GEIGY & Co., D. R. P. 171024, 181326; *C.* 1906 II, 474; 1907 I, 1713; KALLE & Co., D. R. P. 175593, 188645, 190693, 195228; *C.* 1906 II, 1699, 1907 II, 1570, 2008; 1908 I, 1228; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; *C.* 1907 I, 1714). —  $NaC_{10}H_6O_4NS$ . Nadeln. Löslich in kochendem Wasser mit blauer Fluorescenz (BÖNIGER, *B.* 27, 24).

**1-Amino-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)**  $C_{13}H_{11}O_5NS = H_2N \cdot C_{10}H_6(O \cdot CO \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus 23,9 g 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4), gelöst in 200 g Wasser



Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.

unter Zusatz von 29 g 30%iger Natronlauge, durch Acetylieren mit 11 g Essigsäureanhydrid unterhalb 0° (Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 181714; C. 1907 I, 1714). — Die neutrale oder spurenweise alkal. Lösung gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure bei 0° bis 10° 1-Diazo-2-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(4) (Syst. No. 2202), die mit Azokomponenten leicht kuppelt und beim Stehen der wäßr. Lösung die Acetylgruppe abspaltet.

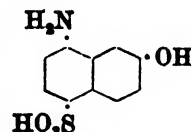
**1-Amino-2-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)**  $C_{17}H_{14}O_6NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6(O \cdot SO_2 \cdot C_6H_4 \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Beim Eintragen einer alkoh. Lösung von p-Toluolsulfochlorid in eine alkoholisch-alkalische Lösung von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(4) bei 40–60° unter Rühren (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; C. 1908 I, 428). — Pulver. F: 150–160°; wird beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt; schwer löslich in Wasser; löslich in Soda und Natronlauge mit gelbbrauner bis braunroter Farbe (A.-G. f. A., D. R. P. 193099). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 196923; C. 1908 I, 1506.

**Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282).**

**1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kuppelt Naphthol-(2)-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 282) mit diazotiertem Anilin und spaltet den entstandenen Azofarbstoff durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (WITT, B. 21, 3478). — Krystalle. Kaum löslich in siedendem Wasser (W.). Die Lösung in Natriumcarbonat oxydiert sich an der Luft zu einem braunen Farbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, B. 25, 1407). Verbindet sich nicht mit Diazoverbindungen (W.).

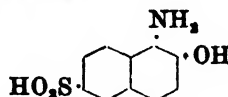


**8-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(5), 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(5)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 8-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 685) mit Schwefelsäure von 66° B $\acute{e}$  bei 20–30° (CASSELLA & Co., D. R. P. 75066; *Frdl.* 3, 476). — Schwer löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit blauer Fluorescenz (C. & Co.). Bildet eine gelbe, ziemlich schwer lösliche Diazoverbindung (C. & Co.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 198138; C. 1908 I, 1865.



**Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 282).**

**1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Kochen von 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6); Bd. XI, S. 332] mit Zinnchlorür und Salzsäure (MELDOLA, *Soc.* 39, 47; B. 14, 532). Beim Behandeln von 1-Benzolazonaphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2160) mit Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (WITT, B. 21, 3475). Durch reduzierende Spaltung von 1-[3-Carboxy-benzolazo]-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2160) mit wäßr. Schwefelammonium (GRIESS, B. 14, 2042). — Nadeln oder Prismen. Schwer löslich in kochendem Wasser, noch schwerer in Alkohol, unlöslich in Äther (Gr.). Die alkal. Lösungen färben sich an der Luft braun (M.; Gr.; W.; REVERDIN, DE LA HARPE, B. 25, 1405). — Beim vorsichtigen Eintragen von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) in Salpetersäure (D: 1,2) entsteht Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 332), desgleichen bei der Oxydation mit Brom oder Bleidioxyd (W., B. 24, 3154; vgl. W., D. R. P. 50506; *Frdl.* 2, 272). Spaltet beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 160° die Sulfogruppe nicht ab (M. SCHMIDT, *J. pr.* [2] 44, 524). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) ist auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. bei der Einwirkung von salpetriger Säure in Gegenwart freier Mineralsäure nicht diazotierbar (WITT, B. 21, 3476); die Überführung in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2202) gelingt aber, wenn man sie bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Kupferchlorid mit Natriumnitrit behandelt (GERGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474). Kondensation mit  $\beta$ -Naphthochinon und Naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 330): DAHL & Co., D. R. P. 82740, 83969; *Frdl.* 4, 502, 503; *Schulz, Tab.* No. 656. Bei der Oxydation eines Gemisches von 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) und p-Amino-dimethylanilin-thiosulfonsäure (Bd. XIII, S. 557) entsteht ein violetter Indophenolfarbstoff, der sich durch Behandeln mit konz. Mineralsäuren in einen blauen Thiazinfarbstoff überführen läßt (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 96690, 97675; *Frdl.* 4, 465; 5, 344; vgl. auch BAYER & Co., D. R. P. 91232; *Frdl.* 4, 460). Ist mit Diazoverbindungen kombinierbar (W., B. 21, 3476; NIETZKI, BECKER, B. 40, 3400). — Verwendung für die Herstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf.,



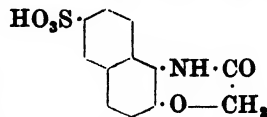
*Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.*

D. R. P. 79103; *Frdl.* 4, 800; WEILER-TER MEER, D. R. P. 155083; *C.* 1904 II, 1355; KALLE & Co., D. R. P. 188645, 190693; *C.* 1907 II, 1570, 2008. —  $\text{NaC}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Findet als Eikonogen Verwendung als photographischer Entwickler (FRIEDLÄNDER, Fortschritte der Teerfarbenfabrikation, Bd. II, S. 272). Verwendung von Eikonogen als Reagenz auf Kaliumsalze: ALVAREZ, *Chem. N.* 91, 146; *C. r.* 140, 1186; *G.* 35 II, 463.

**1-Amino-2-methoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-[naphthol-(2)-methyl-äther]-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{O} \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Aus 2-Methoxynaphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 284) durch Nitrierung und darauffolgende Reduktion (CASSELLA & Co., D. R. P. 58306; *Frdl.* 3, 546). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 58306, 65077; *Frdl.* 3, 546, 548.

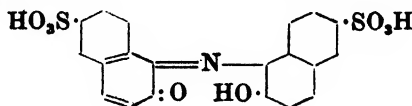
**1-Amino-2-äthoxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1-Amino-[naphthol-(2)-äthyl-äther]-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Durch Reduktion der bei der Nitrierung von 2-Äthoxynaphthalin-sulfonsäure-(6) entstehenden 1-Nitro-2-äthoxynaphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 285) (CASSELLA & Co., D. R. P. 58306; *Frdl.* 3, 546; BAYER & Co., D. R. P. 69155; *Frdl.* 3, 772). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: CA. & Co., D. R. P. 58306, 65077; *Frdl.* 3, 546, 548; B. & Co., D. R. P. 69155, 71015, 79563; *Frdl.* 3, 772, 774, 1005.

**[6-Sulfo-1-amino-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure**  $\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS} = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Man reduziert [1-Nitro-6-sulfo-naphthyl-(2)]-oxyessigsäure (Bd. XI, S. 285) durch Eintragen von Eisenpulver in die siedende essigsaure Lösung und kocht das entstandene Lactam der nebenstehenden Formel (Syst. No. 4333) mit Natronlauge (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 58614; *Frdl.* 3, 438). — Bildet beim Erhitzen mit Mineralsäuren das Lactam zurück. — Natriumsalz. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in Wasser, sehr wenig in Natronlauge.

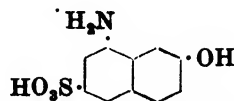


**1-Amino-2-p-toluolsulfonyloxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS}_2 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7(\text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . *B.* Bei der Einw. von p-Toluolsulfochlorid und Kalilauge auf die 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 193099; *C.* 1908 I, 428). — Pulver. Schwer löslich in Wasser. Bildet eine gelbe bis gelbbraune Diazoverbindung (A.-G. f. A., D. R. P. 193099). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: A.-G. f. A., D. R. P. 196923; *C.* 1908 I, 1506.

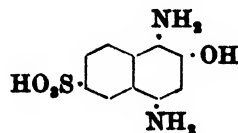
**Naphthochinon-(1,2)-(2-oxy-6-sulfo-naphthyl-(1)-imid)-(1)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS}_2$ , s. nebenstehende Formel. Eine Verbindung, die vielleicht diese Konstitution besitzt, s. Bd. XI, S. 283.



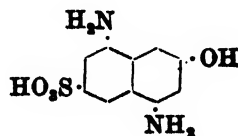
**8-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 8-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6), Aminonaphtholsulfonsäure**  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3,7) mit starker Natronlauge im geschlossenen Gefäß auf 200—210°, neben einer in Wasser leichter löslichen, isomeren Säure (CASSELLA & Co., D. R. P. 57007, 58352, 82676; *Frdl.* 3, 545, 671; 4, 572). — Nadelchen. Schwer löslich in Wasser. — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co. — Natriumsalz. Blättchen.



**1,4-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 1,4-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der aus 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) durch Kuppeln mit Diazoverbindungen entstehenden Azofarbstoffe (NIEZKI, BECKER, *B.* 40, 3400). —  $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{N}_2\text{S} + \text{HCl}$ . Ziemlich schwer löslich.

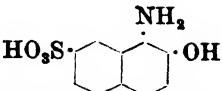


**4,8-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(6), 4,8-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylendiamin-(1,5)-disulfonsäure-(3,7) (S. 791) mit Ätzalkalien bei 200—240° (CASSELLA & Co., D. R. P. 91000; *Frdl.* 4, 608). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Die alkal. Lösungen fluorescieren blauviolett, die sauren blaugrün.

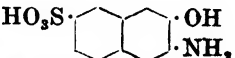


*Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.*

## Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285).

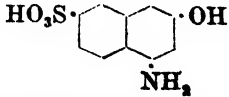
**1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel.  *B.* Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) [Naphthochinon-(1,2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(7); Bd. XI, S. 333] durch Reduktion (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474). Aus 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), erhalten durch Einw. von diazotiertem Anilin auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285), bei der Reduktion mittels Zinnchlorür und Salzsäure (D: 1,19) (WITT, B. 21, 3477). — Nadeln. Sehr schwer löslich in Wasser (W.). Die Lösung in Natriumacetat oxydiert sich an der Luft zu einem braunen Farbstoff (REVERDIN, DE LA HARPE, B. 25, 1406). Läßt sich durch Behandeln mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupferchlorid bei Abwesenheit freier Säuren in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Syst. No. 2202) überführen (G. & Co.). Reagiert mit Diazoverbindungen schwerer als die 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) (W.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 79103; *Frdl.* 4, 800.

**1(P) - Amino - 2 - äthoxy - naphthalin-sulfonsäure-(7), 1(P) - Amino - [naphthol-(2)-äthyläther] - sulfonsäure-(7)**  $C_{12}H_{13}O_4NS = H_2N \cdot C_{10}H_7(O \cdot C_2H_5) \cdot SO_3H$ . *B.* Entsteht aus Naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 285) durch folgeweises Äthylieren, Nitrieren und Reduzieren (CASSELLA & Co., D. R. P. 58306; *Frdl.* 3, 546; BAYER & Co., D. R. P. 69155; *Frdl.* 3, 772). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 58306, 65077; *Frdl.* 3, 546, 548; B. & Co., D. R. P. 69155, 71015, 79563; *Frdl.* 3, 772, 774, 1005.

**3 - Amino - 2 - oxy - naphthalin - sulfonsäure - (7), 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7), Aminonaphtholsulfonsäure R**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel.  *B.* Beim Verschmelzen von Naphthylamin-(2)-disulfonsäure-(3,6) (S. 792) mit Alkali bei 230—250° (Höchster Farbw., D. R. P. 53076; *Frdl.* 2, 284). Man erhitzt 2,3-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 308) mit starkem Ammoniak 12—14 Stunden auf 130—150° (FRIEDLÄNDER, OESTERREICH, C. 1899 I, 288; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 62964; *Frdl.* 3, 497). — Nadeln. Schwer löslich in heißem Wasser (H. F., D. R. P. 53076). Die Lösung der neutralen Salze in Wasser fluoresciert violett; Eisenchlorid erzeugt eine dunkelblaue Färbung; Chlorkalk fällt hellgelbbraune Flocken, die durch mehr Chlorkalk rasch verschwinden (H. F., D. R. P. 53076). Beim Erhitzen mit verd. Mineralsäure auf 180—200° entsteht 2,3-Dioxy-naphthalin (Bd. VI, S. 982) (H. F., D. R. P. 73076; *Frdl.* 3, 496; FRIEDLÄNDER, v. ZAKRZEWSKI, B. 27, 763). Salpetrige Säure gibt eine rotorangefarbene Diazoverbindung (H. F., D. R. P. 53076). Beim Nitrieren entsteht 5(?) - Nitro-3-amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (s. u.) (CASSELLA & Co., D. R. P. 110369; C. 1900 II, 548). Beim Erhitzen mit Schwefelalkalien entsteht ein brauner Schwefelfarbstoff (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 190695; C. 1907 II, 2011). Gibt beim Erhitzen mit Natriumacetat und Chloressigsäure N-[3-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin (s. u.) (OEHLER, D. R. P. 152679; C. 1904 II, 272). — Über Verwendung zur Darst. von Azofarbstoffen s. *Schultz, Tab.* No. 185; A.-G. f. A., D. R. P. 84145; *Frdl.* 4, 1012; CASSELLA & Co., D. R. P. 109932, 117301; C. 1900 II, 295; 1901 I, 430; DAHL & Co., D. R. P. 142497, 142498; C. 1903 II, 170. —  $Ba(C_{10}H_7O_4NS)_2$ . Ziemlich schwer löslich in Wasser (F., v. Z.).

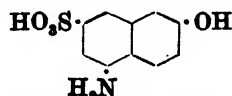
**3-[Carboxymethyl-aminonaphthol-(2)-sulfonsäure-(7), N-[3-Oxy-6-sulfo-naphthyl-(2)]-glycin**  $C_{12}H_{11}O_6NS = HO_2C \cdot CH_2 \cdot NH \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Man löst 119,5 Tle. 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) mit 37 Tln. Soda in 800 Tln. Wasser und kocht nach Zusatz von 85 Tln. Natriumacetat mit einer mit Soda neutralisierten Lösung von 55 Tln. Chloressigsäure in 200 Tln. Wasser 4 Stdn. am Rückflußkühler (OEHLER, D. R. P. 152679; C. 1904 II, 272). — Braunes Pulver. Löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

**5(P) - Nitro - 3 - amino - naphthol - (2) - sulfonsäure - (7)**  $C_{10}H_7O_6N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6(NO_2)(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Nitrieren von 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) in konz. Schwefelsäure bei etwa 0—5° (CASSELLA & Co., D. R. P. 110369; C. 1900 II, 548). — Gelbe Nadeln. Ziemlich löslich in Wasser; die Diazoverbindung ist rot gefärbt und leicht löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 110369). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 111933; C. 1900 II, 612.

**4 - Amino - 2 - oxy - naphthalin - sulfonsäure - (7), 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel.  *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3,6) (S. 792) mit Ätzalkalien bei 180—220°, neben 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 850); die Trennung der isomeren Säuren erfolgt durch fraktioniertes Ausfällen ihrer Natriumsalze mittels Kochsalzlösung (CASSELLA & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* 4, 572). — Schwer löslich (C. & Co.). — Erhitzen mit Wasser auf 120° führt zu 1,3-Dioxy-naph-

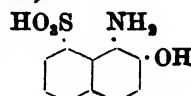
thalin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 304) (FRIEDLÄNDER, RÜDT, *B.* **29**, 1612). Die Diazoverbindung ist leicht löslich und gibt mit einer alkalischen Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) einen violett-schwarzen Farbstoff (C. & Co.). — Natriumsalz. Schwer löslich in kaltem Wasser, fast unlöslich in Kochsalzlösung (C. & Co.).

**5-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(7), 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(3.6) mit Ätzalkalien bei 180—220°, neben 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) (C. & Co., D. R. P. 82676; *Frdl.* **4**, 572). — Ziemlich schwer löslich. — Die Diazoverbindung ist schwer löslich und gibt mit einer alkalischen Lösung von Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 288) einen bordeauxroten Farbstoff (C. & Co., D. R. P. 82676). Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure auf 140—150° entsteht 5-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (S. 851) (C. & Co., D. R. P. 84952; *Frdl.* **4**, 576). — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser; wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz schwerer gefällt als das Salz der 4-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (C. & Co., D. R. P. 82674).

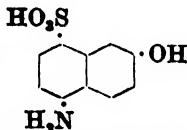


**Aminoderivate der 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286).**

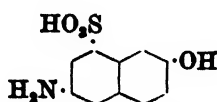
**1-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Versetzen einer Lösung von 35 g 1-Benzolazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8), erhalten durch Einw. von diazotiertem Anilin auf Naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 286), in 200 g Wasser mit einer Lösung von 45 g Zinnchlorür in 60 g Salzsäure (D: 1,19) (WITT, *B.* **21**, 3474). — Blättchen. Sehr schwer löslich in siedendem Wasser (W.). Die alkal. Lösung färbt sich an der Luft rasch orangebraun (W.). Reduziert ammoniakalische Silberlösung (W.). 1-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) ist auf dem gewöhnlichen Wege, d. h. durch Einwirkung von salpetriger Säure in Gegenwart freier Mineralsäure, nicht diazotierbar (W.); die Überführung in 1-Diazo-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 2202) gelingt aber, wenn man sie bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Kupferchlorid mit Natriumnitrit behandelt (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* **1906** II, 474). Läßt sich nicht mit Diazoverbindungen kombinieren (W.).



**5-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch vorsichtiges Schmelzen von Naphthylamin-(1)-disulfonsäure-(4.6) (S. 790) mit Ätznatron bei 180—200° (DAHL & Co., D. R. P. 68232; *Frdl.* **3**, 478; FRIEDLÄNDER, KIELBASINSKI, *B.* **29**, 1979). — Nadelchen. Schwer löslich in Wasser; die alkalischen Lösungen fluorescieren blauviolett (D. & Co., D. R. P. 68232). — Liefert beim Erhitzen mit wäßr. Ammoniak auf 170—180° Naphthylendiamin-(1.6)-sulfonsäure-(4) (S. 754) (D. & Co., D. R. P. 77157; *Frdl.* **3**, 480). Mit Natriumamalgam in Gegenwart von Kohlendioxyd entsteht 5-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 682) (FR., K.). Gibt eine gelbe, sehr wenig lösliche Diazoverbindung (D. & Co., D. R. P. 68232). —  $NaC_{10}H_6O_4NS$ . Nadelchen. Leicht löslich (FR., K.).



**6-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 6-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 6-Nitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 287) durch Erwärmen mit Zinnchlorür und Salzsäure (JACCHIA, *A.* **323**, 124). — Nadeln (mit 1  $H_2O$ ). Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in lauwarmem Wasser mit blaugrünlcher Fluorescenz; die Lösungen färben sich durch längeres Erwärmen und Stehen an der Luft intensiv dunkelblau und hinterlassen beim Eindampfen einen dunkelblauen Farbstoff (J., *A.* **323**, 125). — Gibt mit Natriumamalgam in Gegenwart von Natriumdisulfid 6-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 683) (J., *A.* **323**, 127). Bleibt beim Erhitzen mit konz. Salzsäure im Druckrohr auf 140° unverändert; erst bei 250° erfolgt Zersetzung (J., *A.* **323**, 133).



**1.x-Diamino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(8), 1.x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_6O_4N_2S = (H_2N)_x C_{10}H_4(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 1.x-Dinitro-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (Bd. XI, S. 288) bei der Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIEZKI, ZÜBELEN, *B.* **22**, 455). — Wird durch Eisenchlorid und andere Oxydationsmittel in x-Aminonaphthochinon-(1.2)-imid-(1)-sulfonsäure-(8) (S. 862) übergeführt. Durch Behandeln mit Natriumnitrit und Salzsäure entsteht eine schwer lösliche grüne Amino-diazonaphtholsulfonsäure (Syst. No. 2203). —  $C_{10}H_{10}O_4N_2S + HCl$ . Nadeln.

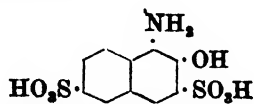
*Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.*

Aminoderivat einer 2-Oxy-naphthalin-sulfonsäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.

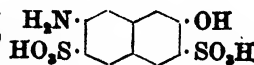
**7-Amino-2-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(x), 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(x.x)**  $C_{10}H_7O_2NS = H_2N \cdot C_{10}H_6(OH) \cdot SO_3H$ . B. Aus 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(x.x) (S. 852) durch Erhitzen mit verd. Säuren auf etwa  $100^\circ$  (CASSELLA & Co., D. R. P. 131 526; C. 1902 I, 1382). — Nadeln. Schwer löslich in Wasser. Die Lösung des Natriumsalzes wird durch Hypochlorit braun, durch Chromat gelb gefärbt. Eisenchlorid gibt eine blauviolette, schnell mißfarbig graugrün werdende Fällung. Gibt eine Diazoverbindung (gelbe Nadeln), die durch Sodalösung violett gefärbt wird. —  $NaC_{10}H_6O_2NS + H_2O$ . Kugelförmige Aggregate. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser mit blauer Fluoreszenz.

*Aminoderivate von Disulfonsäuren des 2-Oxy-naphthalins.*

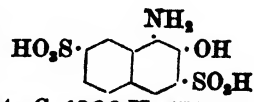
**1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch reduktive Spaltung von Azoderivaten der Naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)  $R \cdot N:N \cdot C_{10}H_6(OH)(SO_3H)_2$  mit Zinnchlorür und Salzsäure (WITT, B. 21, 3479; D. R. P. 49 857; *Frdl.* 2, 271) oder mit Natriumhydrosulfit  $Na_2S_2O_4$  (GRANDMOUGIN, *J. pr.* [2] 76, 128). — Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft unter Bräunung (W., B. 21, 3480; GRA.). Wird durch Salpetersäure oder Brom zu Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 333) oxydiert (W., B. 24, 3157). Scheidet aus Silbersalzen sofort Silber aus (W., B. 21, 3480). Beim Erwärmen des sauren Natriumsalzes mit Wasser entsteht 1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 303) (W., B. 21, 3480; D. R. P. 49 857; vgl. GRESS, B. 14, 2042). Läßt sich mittels Natriumnitrits in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung bei  $0-5^\circ$  diazotieren (KALLE & Co., D. R. P. 184 477; C. 1907 II, 435). Die Diazotierung gelingt auch, wenn man die 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Kupfersulfat (GERGAY & Co., D. R. P. 171 024; C. 1906 II, 474) oder von Zinksulfat (KALLE & Co., D. R. P. 175 593; C. 1906 II, 1699) mit Natriumnitrit behandelt; es entsteht 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2202). Diazotierung und Kupplung der Diazoverbindung mit  $\beta$ -Naphthol oder mit Dioxynaphthalinen: K. & Co., D. R. P. 171 667, 195 228, 195 322; C. 1906 II, 643; 1906 I, 1228, 1229. —  $NaC_{10}H_6O_2NS_2$ . Nadeln (W., B. 21, 3480).



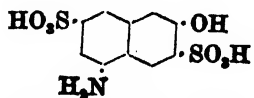
**7-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 2.7-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 309) mit 23%igem Ammoniak auf  $180-220^\circ$  (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 75 142; *Frdl.* 3, 492). — Schwer löslich in Wasser. Die Lösung des leicht löslichen Natriumsalzes fluoresciert blaugrün. — Liefert eine schwer lösliche braune Diazoverbindung. Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.



**1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der 1-Nitroso-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-disulfonsäure-(3.7), Bd. XI, S. 333] mit Zinnchlorür und Salzsäure (GERGAY & Co., D. R. P. 171 024; C. 1906 II, 474). — Gibt beim Behandeln mit Natriumnitrit unter Kühlung in Gegenwart von Eisenchlorid bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7) (Syst. No. 2202). — Saures Natriumsalz. Krystallinisches Pulver. Sehr wenig löslich in kaltem Wasser; löslich in Alkalien mit gelbgrüner Farbe.

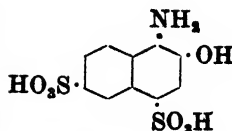


**5-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.7), 5-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(3.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Einw. von konz. Schwefelsäure auf 5-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 850) bei  $140-150^\circ$  (CASSELLA & Co., D. R. P. 84 952; *Frdl.* 4, 576). — Die neutralen und sauren Lösungen der Salze fluorescieren grün, die alkalischen blau (C. & Co., D. R. P. 84 952). Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung ist leicht löslich, aussalzbar und färbt sich mit Alkalien violett (C. & Co., D. R. P. 84 952). Vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen (C. & Co., D. R. P. 84 952). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: C. & Co., D. R. P. 95 988; *Frdl.* 4, 871. — Saures Natriumsalz. Nadeln. Schwer löslich in Wasser (C. & Co., D. R. P. 84 952).

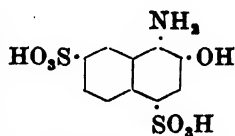




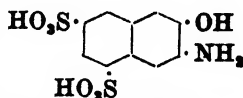
**1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.6), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man löst das Natriumsalz der 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(6) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(6); Bd. XI, S. 332] in 500 g Wasser und 200 g Natriumdisulfid-Lösung (von 40° B $\phi$ ), versetzt das Filtrat mit 200 g konz. Salzsäure und läßt 24 Stdn. bei 25–35° stehen (BÖNIGER, *B.* 27, 3052; vgl. WEILER-TER MEER, D. R. P. 155083; *C.* 1904 II, 1355). — Nadelchen. Die wäßr. Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert blaugrün (Bö.). Die alkalische Lösung oxydiert sich an der Luft unter Braunfärbung (Bö.). Wird von 40%iger Salpetersäure unterhalb 15° zu Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 333) oxydiert (Bö.). Läßt sich in sehr verd. Lösung mit Natriumnitrit und Schwefelsäure bei 0–5° diazotieren (KALLE & Co., D. R. P. 184477; *C.* 1907 II, 435); die Diazotierung gelingt auch, wenn man das saure Natriumsalz der Säure bei Abwesenheit von freien Mineralsäuren in Gegenwart von Eisenchlorür unter Eiskühlung mit Natriumnitrit behandelt; es entsteht 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* 1906 II, 474). Diazotierung und Kupplung der Diazoverbindung mit Resorcin,  $\beta$ -Naphthol oder Dioxynaphthalinen: WEILER-TER MEER; K. & Co., D. R. P. 171667, 188645, 195228, 195322; *C.* 1906 II, 643; 1907 II, 1570; 1908 I, 1228, 1229. —  $NaC_{10}H_7O_2NS_2$ . Nadelchen. Leicht löslich in Wasser (Bö.).



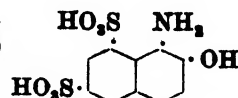
**1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(4.7), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Nitroso-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) [Naphthochinon-(1.2)-oxim-(1)-sulfonsäure-(7), Bd. XI, S. 333] und Natriumdisulfid-Lösung analog der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.6) (s. o.) (BÖNIGER, *B.* 27, 3053). — Die verdünnte wäßrige Lösung des sauren Natriumsalzes fluoresciert grün (Bö.). Bei der Oxydation mit 30%iger Salpetersäure entsteht Naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(4.7) (Bd. XI, S. 333) (Bö.). Läßt sich mit Natriumnitrit in sehr verdünnter schwefelsaurer Lösung bei 0–5° diazotieren (KALLE & Co., D. R. P. 184477; *C.* 1907 II, 435). Die Diazotierung gelingt auch, wenn man das saure Natriumsalz der 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(4.7) bei Abwesenheit freier Mineralsäure mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupfersulfat behandelt (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* 1906 II, 474). —  $NaC_{10}H_7O_2NS_2$ . Nadelchen (aus heißem Wasser).



**3-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(5.7), 3-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(5.7)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Sulfurieren von 3-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 849) (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 86448; *Frdl.* 4, 606; CASSELLA & Co., D. R. P. 116768; *C.* 1901 I, 153). — Liefert beim Erhitzen mit 30%igem Ammoniak unter Druck auf 185–190° Naphthylendiamin-(2.3)-disulfonsäure-(5.7) (S. 785) (A.-G. f. A.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen (C. & Co.).



**1-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8), 1-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8)**  $C_{10}H_7O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Reduktion von 1-Benzolazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 2160) mit Zinnchlorür und Salzsäure (WIRT, *B.* 21, 3481; D. R. P. 49857; *Frdl.* 2, 272). —  $NaC_{10}H_7O_2NS_2$ . Prismen. Reduziert Silbernitrat erst nach einigen Minuten (W.). Bei Behandlung des sauren Natriumsalzes mit Natriumnitrit in Gegenwart von Kupferchlorid entsteht 1-Diazo-naphthol-(2)-disulfonsäure-(6.8) (Syst. No. 2202) (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; *C.* 1906 II, 474). Beim Kochen des sauren Natriumsalzes mit Wasser entsteht (die nicht näher beschriebene) 1.2-Dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(6.8) (W.).



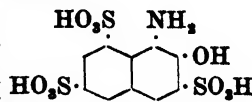
**7-Amino-2-oxy-naphthalin-disulfonsäure-(x.x), 7-Amino-naphthol-(2)-disulfonsäure-(x.x)**  $C_{10}H_7O_2NS_2 = H_2N \cdot C_{10}H_6(OH)(SO_3H)_2$ . *B.* Aus 7-Amino-naphthol-(2) (Bd. XIII, S. 684) mit konz. Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur (CASSELLA & Co., D. R. P.

*Vgl. die Übersicht auf S. 804–806.*

131526; C. 1902 I, 1382). — Schwer löslich in Wasser. — Salpetrige Säure erzeugt eine gelbe in Wasser schwer lösliche Diazoverbindung. Beim Erhitzen mit verd. Säuren entsteht 7-Amino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(x) (S. 851). Reagiert nur schwierig mit Diazoverbindungen. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser. Durch Kochsalz nicht fällbar.

*Aminoderivat einer Trisulfonsäure des 2-Oxy-naphthalins.*

**1-Amino-2-oxy-naphthalin-trisulfonsäure-(3.6.8), 1-Amino-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8)**  $C_{10}H_7O_4NS_3$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion der (nicht näher beschriebenen) 1-Benzolazo-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) mit Zinnchlorür und  $HO_2S$  Salzsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 171024; C. 1906 II, 474). — Bei Behandlung des Dinatriumsalzes mit Natriumnitrit bei Gegenwart von Kupfersulfat erhält man 1-Diazo-naphthol-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (Syst. No. 2202). — Dinatriumsalz. Krystallinisches Pulver. Leicht löslich in kaltem Wasser. Wird aus der wäßr. Lösung durch Kochsalz gefällt. Löslich in Alkalien mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz.



**3. Aminosulfonsäure-Derivate, von denen es unbestimmt ist, ob sie vom 1- oder vom 2-Oxy-naphthalin abzuleiten sind.**

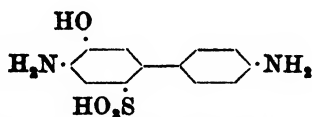
**$\alpha$ -Dimethylamino-x-oxy-naphthalin-sulfonsäure-(x),  $\alpha$ -Dimethylamino-naphthol-(x)-sulfonsäure-(x)**  $C_{12}H_{13}O_4NS = (CH_3)_2N \cdot C_{10}H_7(OH) \cdot SO_3H$ . B. Man sulfuriert N.N-Dimethyl-naphthylamin-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 746) mit rauchender Schwefelsäure (25%  $SO_3$ ) bei 120—130° und verschmilzt die entstandene (nicht näher beschriebene) Disulfonsäure mit Ätznatron bei 150—200° (KALLE & Co., D. R. P. 90274; *Frdd.* 4, 603). — Blättchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. Die wäßr. Lösung der Alkalisalze fluoresciert blauviolett. Reduziert Silberlösung. Verbindet sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen.

**c) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen  $C_nH_{2n-14}O$ .**

**1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen  $C_{12}H_{10}O$ .**

**1. Aminoderivate einer Sulfonsäure des 3-Oxy-diphenyls**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 673).

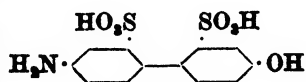
**4.4'-Diamino-3-oxy-diphenyl-sulfonsäure-(6), 3-Oxy-bensidin-sulfonsäure-(6)**  $C_{12}H_{10}O_4N_2S$  s. nebenstehende Formel. B. Man rührt das Natriumsalz der 2-Oxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2158) mit Wasser an, trägt unterhalb 30° eine Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure ein, läßt 12 Stdn. stehen und entfernt dann das Zinn durch Schwefelwasserstoff (WEINBERG, B. 20, 3173; CASSELLA & Co., D. R. P. 44770; *Frdd.* 2, 418). — Nadeln (aus Wasser). Ziemlich löslich in Wasser. Beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit Wasser unter Druck auf 180° entsteht 4.4'-Diamino-3-oxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 690). —  $C_{12}H_{10}O_4N_2S + HCl$ . Krystalle.



**4.4'-Diamino-3-äthoxy-diphenyl-sulfonsäure-(6), 3-Äthoxy-bensidin-sulfonsäure-(6)**  $C_{14}H_{16}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5)(NH_2) \cdot SO_3H$ . B. Beim Behandeln des Natriumsalzes der 2-Äthoxy-azobenzol-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 2158) mit salzsaurem Zinnchlorür (W., B. 20, 3175; CASSELLA & Co., D. R. P. 44209; *Frdd.* 2, 417). — Nadeln. Schwer löslich in kaltem Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° 4.4'-Diamino-3-äthoxy-diphenyl (Bd. XIII, S. 691). —  $C_{14}H_{16}O_4N_2S + HCl + 2 H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in Wasser.

**2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-diphenyls**  $C_{12}H_{10}O = C_6H_5 \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 674).

**4'-Amino-4-oxy-diphenyl-disulfonsäure-(2.2')**  $C_{12}H_{10}O_4NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotierung von Bensidin-disulfonsäure-(2.2') (S. 794) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Schwefelsäure bei etwa 0° und Verkochen der bei mehrtägigem Stehen in der Kälte sich ausscheidenden Diazoverbindung mit Wasser (LAMPRICHT, A. 261, 315). — Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther. —  $BaC_{12}H_8O_4NS_2 + 7$  oder  $8 H_2O$ . Warzen (aus Wasser). Leicht löslich in Wasser.

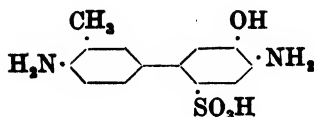


*Vgl. die Übersicht auf S. 804—806.*

## 2. Aminoderivate einer Sulfonsäure des 3'-Oxy-3-methyl-diphenyls

$$C_{13}H_{13}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot C_6H_4 \cdot OH.$$

**4.4'-Diamino-3'-oxy-3-methyl-diphenyl-sulfonsäure-(6'), 3'-Oxy-3-methyl-benzidin-sulfonsäure-(6')**  $C_{13}H_{14}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kombiniert diazotiertes o-Toluidin mit Phenol-sulfonsäure-(4) zu 2'-Oxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5') und behandelt diese Azoverbindung unterhalb 30° mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (WEINBERG, B. 20, 3174). — Nadeln. Ziemlich schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 180° 4.4'-Diamino-3'-oxy-3-methyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 705). —  $C_{13}H_{14}O_4N_2S + HCl$ . Krystalle.

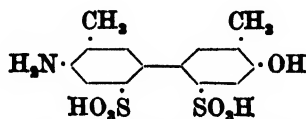


**4.4'-Diamino-3'-äthoxy-3-methyl-diphenyl-sulfonsäure-(6'), 3'-Äthoxy-3-methyl-benzidin-sulfonsäure-(6')**  $C_{15}H_{18}O_4N_2S = H_2N \cdot C_6H_4(CH_3) \cdot C_6H_4(O \cdot C_2H_5)(NH_2) \cdot SO_3H$ . B. Man führt 2'-Oxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5') durch Äthylierung in 2'-Äthoxy-2-methyl-azobenzol-sulfonsäure-(5') über und behandelt diese Azoverbindung mit einer Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure (W., B. 20, 3176). — Krystallinisch. Schwer löslich in Wasser. — Gibt beim Erhitzen mit Wasser auf 170° 4.4'-Diamino-3'-äthoxy-3-methyl-diphenyl (Bd. XIII, S. 705). —  $Ba(C_{15}H_{17}O_4N_2S)_2 + 8 H_2O$ . Nadeln. —  $C_{15}H_{18}O_4N_2S + HCl + 4 H_2O$ . Prismen.

## 3. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-3.3'-dimethyl-diphenyls

$$C_{14}H_{14}O = HO \cdot C_6H_3(CH_3) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3.$$

**4'-Amino-4-oxy-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6')**  $C_{14}H_{15}O_7NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Diazotierung von o-Tolidin-disulfonsäure-(6.6') (S. 796) mit 1 Mol.-Gew. Natriumnitrit und Schwefelsäure bei etwa 0° und Verkochen der entstehenden 4-Diazo-4'-amino-3.3'-dimethyl-diphenyl-disulfonsäure-(6.6') (Syst. No. 2203) mit Wasser (HELLE, A. 270, 370). — Nicht schmelzbare Nadeln. Sehr leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. —  $BaC_{14}H_{13}O_7NS_2 + 4\frac{1}{2} H_2O$ . Tafeln. Ziemlich leicht löslich in Wasser.



## d) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_nH_{2n-22}O$ .

### 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_{19}H_{16}O$ .

**1. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-triphenylmethans**  $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 712).

**4.4''-Bis-dimethylamino-2-methoxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(1)**  $C_{24}H_{28}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erwärmen einer Lösung von 4.4''-Bis-dimethylamino-2-methoxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 736) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (NOELTING, GERLINGER, B. 39, 2050). — Gibt bei der Oxydation einen bläulichgrünen Farbstoff, dessen Nuance der des nicht sulfonierten Produktes gleicht. —  $NH_4C_{24}H_{27}O_4N_2S + H_2O$ . Nadelchen. — Natriumsalz. Blättchen.

**2. Aminoderivate einer Sulfonsäure des 3-Oxy-triphenylmethans**  $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 712).

**4.4''-Bis-dimethylamino-3-oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)**  $C_{23}H_{26}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Bei 6-stdg. Erhitzen von 2 Tln. des Natriumsalzes der 3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 345) mit 8 Tln. Dimethylanilin und 3 Tln. entwässelter Oxalsäure auf 110° (E. ERDMANN, H. ERDMANN, D. R. P. 64736; *Frdl.* 3, 167). Durch Diazotieren von 3-Amino-4.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (S. 774) mit Natriumnitrit in schwefelsaurer Lösung und Erhitzen auf 100° bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (E. E., H. E., D. R. P. 64736). — Geht durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure und Oxydation des Produktes mit Bleidioxid in verdünnter schwefelsaurer Lösung in einen blauen Säurefarbstoff über (E. E., H. E., D. R. P. 64736; vgl. E. E., H. E., A. 294, 385). — Natriumsalz. Blättchen, die sich leicht grün färben; leicht löslich in siedendem Wasser (E. E., H. E., D. R. P. 64736).

4'.4''-Bis-diäthylamino-3-oxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(4)  $C_{27}H_{24}O_4N_2S = [(C_2H_5)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_6H_3(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen von 1 Tl. des Natriumsalzes der 3-Oxy-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) mit 4 Tln. Diäthylanilin und  $1\frac{1}{2}$  Tln. entwässerter Oxalsäure auf  $110^\circ$  (E. ERDMANN, H. ERDMANN, A. 294, 385, 392). Durch Diazotieren der 3-Amino-4'.4''-bis-diäthylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(4) (S. 774) und Erhitzen der Diazoniumsalzlösung bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung (E. E., H. E.). — Weißer, an der Luft grünlich werdender Niederschlag. — Gibt durch Oxydation einen grünen Farbstoff. — Natriumsalz. Blättchen.

3. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Oxy-triphenylmethans*  $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_2CH \cdot C_6H_4 \cdot OH$  (Bd. VI, S. 712).

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylmethan-sulfonsäure-(3?)  $SO_3H(?)$   
 $C_{24}H_{28}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot \text{---} \cdot O \cdot CH_3$ . B. Beim Erwärmen einer Lösung von 4'.4''-Bis-dimethylamino-4-methoxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 737) in konz. Schwefelsäure mit rauchender Schwefelsäure von 25% Anhydridgehalt auf dem Wasserbade (NOELTING, GEBLINGER, B. 39, 2052). — Gibt bei der Oxydation mit Bleidioxid einen grünen Farbstoff, der auf der tierischen Faser dieselbe Nuance wie das nicht sulfonierete Produkt zeigt. —  $NaC_{24}H_{27}O_4N_2S + 8H_2O$ . Blättchen (aus Wasser). —  $Ba(C_{24}H_{27}O_4N_2S)_2 + 7H_2O$ . Krystalle.

4. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des  $\alpha$ -Oxy-triphenylmethans (Triphenylcarbinols)*  $C_{19}H_{16}O = (C_6H_5)_3C \cdot OH$  (Bd. VI, S. 713).

4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)  $C_{22}H_{26}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Man diazotiert 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(2) (S. 773), entfernt die Diazogruppe und oxydiert (GREGY & Co., D. R. P. 80982; *Frdl.* 4, 212). Man kondensiert Dimethylanilin mit Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) in Schwefelsäure, macht alkalisch, säuert mit Salzsäure oder Essigsäure an und oxydiert die erhaltene Leukoverbindung mit Bleidioxid (G. & Co., D. R. P. 89397; *Frdl.* 4, 184). — Natriumsalz. Bronzeglänzendes Pulver, in Wasser blau löslich; färbt Wolle und Seide aus schwach saurem Bade grünlichblau und ist alkaliecht (G. & Co.). Absorptionsspektrum: FORMÁNEK, *Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie* 2, 476.

4'.4''-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2), Erioglaucin A  $C_{27}H_{28}O_5N_2S_2 = [HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Bei der Kondensation von Benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 323) mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin (S. 731) und Oxydation der so erhaltenen Leukoverbindung mit Bleidioxid in salzsaurer Lösung (GREGY & Co., D. R. P. 89397; *Frdl.* 4, 184; vgl. auch G. & Co., D. R. P. 90486; *Frdl.* 4, 184). — Ammoniumsalz. Kupferglänzendes Pulver. In Wasser mit blauer Farbe löslich. Färbt Wolle aus saurem Bade rein blaugrün und ist alkaliecht.

5-Nitro-4'.4''-bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)  $C_{27}H_{27}O_{11}N_2S_2 = [HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot \text{---} \cdot NO_2$ . B. Bei der Kondensation von 5-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 324) mit Äthyl-[4-sulfo-benzyl]-anilin (S. 731) und Oxydation der so erhaltenen Leukoverbindung (GREGY & Co., D. R. P. 94504; *Frdl.* 4, 188; C. 1898 I, 358). — Ammoniumsalz. Bronzeglänzendes Pulver. Leicht löslich in Wasser mit grüner Farbe, die durch Alkali nicht verändert wird.

4'.4''-Bis-dimethylamino-4-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(2)  $C_{21}H_{28}O_4N_2S_2 = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot \text{---} \cdot N(CH_3) \cdot CH_2 \cdot \text{---} \cdot SO_3H$ . B. Man kondensiert N-Methyl-N-[4-sulfo-benzyl]-anilin-sulfonsäure-(3) (S. 731) mit 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) in schwefelsaurer Lösung bei Wasserbadtemperatur und oxydiert die erhaltene Leukoverbindung mit Bleidioxid in Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 68291; *Frdl.* 3, 131). — Natriumsalz. Messinggelbe Krystalle. In kaltem Wasser ziemlich, in heißem Wasser sehr leicht löslich. Färbt Wolle aus saurem Bade blauviolett und ist alkaliecht.

**4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(3)**  $C_{23}H_{25}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Man diazotiert 3-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-triphenylmethan (S. 312) in verd. Schwefelsäure, sättigt die Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxyd unter Hinzufügen von Kupferpulver, oxydiert die erhaltene Sulfinsäure mit Kaliumpermanganat in ammoniakalischer Lösung, filtriert, säuert mit Essigsäure an und oxydiert mit Bleidioxyd (NOELTING, GERLINGER, B. 39, 2052). Bei der Oxydation von 4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylmethan-sulfonsäure-(3) (S. 774) mit Bleidioxyd und Essigsäure (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 25373; *Frdl.* 1, 119). — Färbt die Faser malachitgrünähnlich; die verdünnte wäßrige Lösung wird durch Alkalien entfärbt (N., G.).

**4'.4''-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Helvetiagrün**  $C_{23}H_{25}O_4N_2S = [(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Durch Erwärmen von 4.4'-Bis-dimethylamino-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 743) mit überschüssiger konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure (DOEBNER, A. 217, 259; vgl. Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 6714; *Frdl.* 1, 117). Durch Erwärmen von Leukomalachitgrün (Bd. XIII, S. 275) mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser, Neutralisieren mit Natronlauge und Oxydieren mit  $PbO_2$  in schwach essigsaurer Lösung in der Kälte (BINDSCHIEDLER & BUSCH, D. R. P. 10410, 14944; *Frdl.* 1, 118). — Grüne Nadeln mit rotbraunem Reflex, die in heißem Wasser mit grüner Farbe sehr leicht löslich, in kaltem Wasser weniger löslich sind (D.). — Natriumsalz. Farblose Blättchen (aus Wasser). Leicht löslich in heißem, schwerer in kaltem Wasser; färbt sich an der Luft bald grün; die blaugrüne wäßrige Lösung des Salzes wird durch Zusatz von verd. Mineralsäure rein grün und färbt dann die Faser intensiv grün (D.). —  $Mg(C_{23}H_{25}O_4N_2S)_2 + 2 H_2O$  (im Vakuum getrocknet). Farblose Nadeln. Schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser; färbt sich an der Luft bald grün; nimmt, bei 100° getrocknet, dunkelgrüne Farbe und Kupferglanz an; verliert bei 180° 2 Mol. Krystallwasser (D.). —  $Ca(C_{23}H_{25}O_4N_2S)_2 + 3 H_2O$  (im Vakuum getrocknet). Fast farblose Nadeln. Wird bei 100° dunkelgrün; verliert bei 180° 3 Mol. Krystallwasser (D.).

**4'.4''-Bis-[methyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Lichtgrün SF** bläulich, Säuregrün  $C_{25}H_{34}O_{10}N_2S_3 = [HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Durch Sulfurieren des aus Methylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1024) und Benzaldehyd erhältlichen 4.4'-Bis-methylbenzylamino-triphenylmethans und Oxydieren der erhaltenen Trisulfonsäure mit Bleidioxyd (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 106; *Schultz*, Tab. No. 504). — Der Farbstoff färbt Wolle in saurem Bade etwas bläulicher als Lichtgrün SF gelblich (*Schultz*, Tab. No. 504). Absorptionsspektrum: FORMÁNEK, *Ztschr. f. Farben- und Textilchemie* 2, 476.

**4'.4''-Bis-[äthyl-(4-sulfo-benzyl)-amino]-triphenylcarbinol-sulfonsäure-(4), Lichtgrün SF** gelblich, Säuregrün  $C_{27}H_{38}O_{10}N_2S_3 = [HO_3S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Durch Sulfurieren von 4.4'-Bis-äthylbenzylamino-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 277) und Oxydieren der erhaltenen Trisulfonsäure mit Bleidioxyd (FRIEDLÄNDER, *Frdl.* 1, 106; *Schultz*, Tab. No. 505). Zur technischen Darstellung des Säuregrüns vgl. MÜHLHAUSER, D. 263, 251; FIERZ-DAVID, Grundlegende Operationen der Farbenchemie, 3. Aufl. [Berlin 1924], S. 161. — Der Farbstoff färbt Wolle aus saurem Bade grün (*Schultz*, Tab. No. 505). —  $Na_3C_{27}H_{38}O_{10}N_2S_3$ . Wurde als hellgrünes Pulver erhalten; die grüne Lösung entfärbt sich auf Zusatz von Ammoniak (Krüss, *Ph. Ch.* 51, 273). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: K.

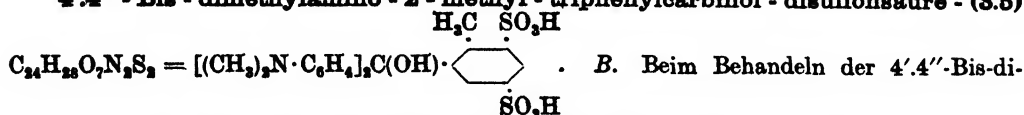
**4'.4''-Bis-äthylbenzylamino-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(2.4)**  $C_{27}H_{38}O_7N_2S_2 = SO_3H$

$[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N(C_2H_5) \cdot C_6H_4]_2C(OH) \cdot \text{Benzolring} \cdot SO_3H$ . B. Durch Kondensation von Äthylbenzylanilin (Bd. XII, S. 1026) mit Benzaldehyd-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 325) in Schwefelsäure und Oxydation der erhaltenen Sulfonsäure mit Bleidioxyd in essigsaurer Lösung (GMEY & Co., D. R. P. 98321; *Frdl.* 5, 207). — Ammoniumsalz. Kupferglänzendes Pulver. In Wasser mit blaugrüner Farbe löslich.

## 2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monoxy-Verbindungen $C_{20}H_{18}O$ .

1. **Aminoderivat einer Sulfonsäure des  $\alpha$ -Oxy-2-methyl-triphenylmethans (2-Methyl-triphenylcarbinols)**  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_2C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VI, S. 721).

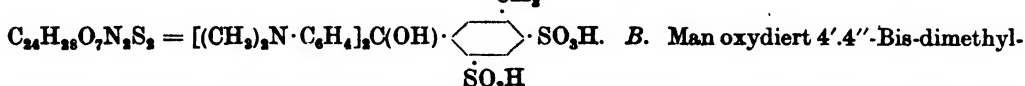
**4'.4'' - Bis - dimethylamino - 2 - methyl - triphenylcarbinol - disulfonsäure - (3.5)**



methylamino-2-methyl-triphenylmethan-disulfonsäure-(3.5) (S. 798) mit  $PbO_2$  in Essigsäure (LEONHARDT & Co., D. R. P. 128086; C. 1902 I, 447). — Natriumsalz. Kupferglänzendes Pulver. In Wasser mit blauer Farbe löslich; die Lösung wird durch Natronlauge entfärbt, bei Zugabe von Essigsäure erscheint wieder die blaue Farbe.

**2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des  $\alpha$ -Oxy-3-methyl-triphenylmethans (3-Methyl-triphenylcarbinols)  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VI, S. 722).**

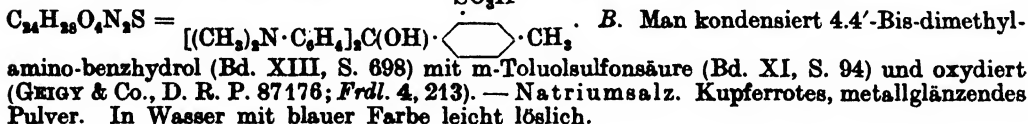
**4'.4'' - Bis - dimethylamino - 3 - methyl - triphenylcarbinol - disulfonsäure - (4.6)**



amino-3-methyl-triphenylmethan-sulfinsäure-(4)-sulfonsäure-(6) (S. 883) in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung mit Braunstein bei  $50^\circ$  und neutralisiert mit Soda (BAYER & Co., D. R. P. 97106; C. 1898 II, 567). — Natriumsalz. Bronzeglänzende Blättchen.

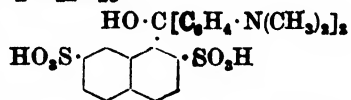
**3. Aminoderivat einer Sulfonsäure des  $\alpha$ -Oxy-4-methyl-triphenylmethans (4-Methyl-triphenylcarbinols)  $C_{20}H_{18}O = (C_6H_5)_3C(OH) \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$  (Bd. VI, S. 722).**

**4'.4'' - Bis - dimethylamino - 4 - methyl - triphenylcarbinol - sulfonsäure - (2)**



**e) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Monooxy-Verbindung  $C_nH_{2n-28}O$ .**

**1 - [4.4' - Bis - dimethylamino -  $\alpha$ -oxy - benzhydrol] - naphthalin-disulfonsäure-(2.7), Bis-[4-dimethylamino-phenyl] - [2.7-disulfo-naphthyl-(1)]-carbinol, Naphthalin grün  $C_{27}H_{28}O_7N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man kondensiert 4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydrol (Bd. XIII, S. 698) mit Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 216) in Schwefelsäuremonohydrat auf dem siedenden Wasserbade und oxydiert die erhaltene Sulfonsäure mit Bleidioxid in schwefelsaurer Lösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 110086; C. 1900 II, 300; vgl. H. F., D. R. P. 108129; C. 1900 I, 1079). Durch Kondensation von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit Dimethylanilin und Naphthalin-disulfonsäure-(2.7) in Schwefelsäuremonohydrat und Oxydation mit Bleidioxid in saurer Lösung (GEIGY & Co., D. R. P. 169929; C. 1906 I, 1722). — Die Salze bilden grün- oder kupferglänzende, in Wasser mit grüner Farbe leicht lösliche Pulver. Sie färben Wolle aus saurem Bade grün und sind alkaliecht (H. F., D. R. P. 110086).**

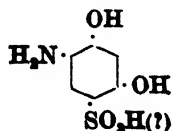


**2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen.**

**a) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Dioxy-Verbindung  $C_nH_{2n-6}O_2$ .**

**Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.3-Dioxy-benzols  $C_6H_4O_2 = C_6H_4(OH)_2$  (Bd. VI, S. 796).**

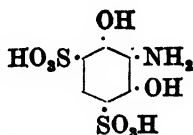
**6-Amino-1.3-dioxy-benzol-sulfonsäure-(4) (P), 6-Amino-resorcin-sulfonsäure-(4) (P)  $C_6H_7O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 6-Nitro-resorcin-sulfonsäure-(4) (?) (Bd. XI, S. 298) mit Zinn und Salzsäure (HAYURA, M. 4, 613). Beim Erhitzen von 4-Amino-resorcin (Bd. XIII, S. 783) mit rauchender Schwefelsäure (BRUNNER, KRAEMER, B.**





17, 1870). — Sechseckige Prismen (aus Wasser) (DITSCHNER, *M.* 4, 614; *Groth, Ch. Kr.* 4, 294), die sich beim Umkrystallisieren durch Oxydation grün färben (H.); grünlich schillernde Blättchen (B., K.). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer löslich in heißem; die anfangs farblose Lösung in Kalilauge färbt sich rasch blau, später grün und endlich schwarz; Eisenchlorid bewirkt einen braunen Niederschlag, der auf Zusatz von Soda braunviolett wird (H.). — Beim Erhitzen im Glasrohr bildet sich je nach dem Erhitzungsgrad Resorufin  $C_{12}H_6O_2N$  (s. bei seiner Leukoverbindung, dem 2.7-Dioxy-phenoxazin, Syst. No. 4251), oder Resazurin  $C_{12}H_6O_4N$  (s. bei Resorufin) (B., K.; vgl. NIETZKI, DIETZE, MAECKLER, *B.* 22, 3020).

**2-Amino-1.3-dioxy-benzol-disulfonsäure-(4.6), 2-Amino-resorcin-disulfonsäure-(4.6)**  $C_6H_4O_2NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Kochen des Kaliumsalzes der 2-Nitro-resorcin-disulfonsäure-(4.6) (Bd. XI, S. 299) mit Zinn und Salzsäure; man entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und kocht mit überschüssiger Schwefelsäure (ULZER, *M.* 9, 1130). — Nadeln (aus Wasser) mit  $3H_2O$ . Zersetzt sich bei  $240^\circ$ , ohne zu schmelzen; ziemlich leicht löslich in Wasser (U.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 104498; *C.* 1899 II, 924. —  $KC_6H_4O_2NS_2$ . Nadeln (U.).

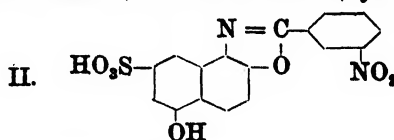
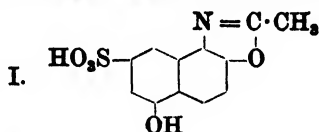
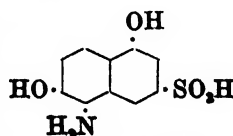


### b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen $C_{10}H_{12}O_2$ .

**Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxy-Verbindungen  $C_{10}H_{12}O_2$ .**

1. **Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.6-Dioxy-naphthalins**  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (Bd. VI, S. 981) (vgl. auch No. 2).

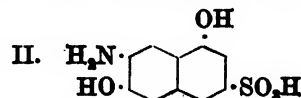
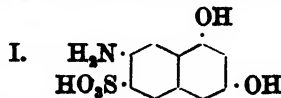
**5-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion der aus 1.6-Dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 305) durch Behandeln mit Nitrit in essigsaurer Lösung erhaltlichen Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 165102; *C.* 1905 II, 1761). — Farbloses Pulver. Löslich in Sodalösung. Die alkal. Lösung nimmt an der Luft unter Violettfärbung Sauerstoff auf. — Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler entsteht das Naphthoxazolderivat der Formel I (Syst. No. 4333);



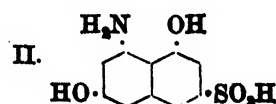
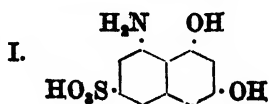
analog erhält man mit 3-Nitro-benzoylchlorid das Naphthoxazolderivat der Formel II (Syst. No. 4333).

2. **Aminoderivate einer Sulfonsäure des 1.3- oder des 1.6-Dioxy-naphthalins**  $C_{10}H_8O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (Bd. VI, S. 978 bzw. 981).

**7-Amino-1.3-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)** oder **7-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , Formel I oder II. *B.* Bei Verschmelzen der Naphthylamin-(2)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 800) oder der aus ihr durch Alkalischemelze erhaltlichen **7-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6)** (S. 840) mit Alkali bei  $260-270^\circ$  (Höchstler Farbw., D. R. P. 53023; *Frdl.* 2, 283). — Nadeln. Sehr wenig löslich in Wasser. Die Alkalisalze sind mit blauvioletter Fluorescenz in Wasser leicht löslich; ihre neutralen Lösungen werden durch Eisenchlorid oder Chlorkalk dunkelbraun gefärbt. Salpetrige Säure erzeugt eine ponceaurote Diazoverbindung.



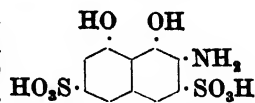
**8-Amino-1.3-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(6)** oder **8-Amino-1.6-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(3)**  $C_{10}H_7O_2NS$ , Formel I oder II. *B.* Beim



Verschmelzen von Naphthylamin-(1)-trisulfonsäure-(3.6.8) (S. 801) oder von 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.6) (S. 840) mit starkem Alkali oberhalb 200° (BAYER & Co., D. R. P. 75097; *Frdl.* 3, 474). — Die alkal. Lösungen fluorescieren blaviolett. Eisenchlorid und Chlorkalk geben dunkelbraune Färbungen. — Liefert eine braune Diazoverbindung. — Natriumsalz. Nadelchen.

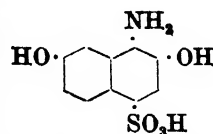
3. **Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.8-Dioxy-naphthalins**  $C_{10}H_6O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (Bd. VI, S. 981).

2-Amino-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6), Amino-chromotropensäure  $C_{10}H_6O_6NS_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von 2-Benzolazo-1.8-dioxy-naphthalin-disulfonsäure-(3.6) (Syst. No. 2162) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 77552; *Frdl.* 4, 1067; HANTOWER, TÄUBER, B. 31, 2158). — Amorph. Schwer löslich (HA., T.). — Wird von Salpetersäure (D: 1,48) unter Eiskühlung zu 8-Oxy-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 348) oxydiert (HA., T.).



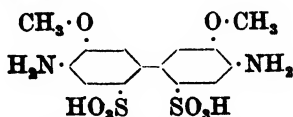
4. **Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2.7-Dioxy-naphthalins**  $C_{10}H_6O_2 = C_{10}H_6(OH)_2$  (Bd. VI, S. 985).

1-Amino-2.7-dioxy-naphthalin-sulfonsäure-(4)  $C_{10}H_6O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man versetzt frisch bereitetes 1-Nitroso-2.7-dioxy-naphthalin (Bd. VIII, S. 300) (dargestellt aus 80 g 2.7-Dioxy-naphthalin) mit 400 ccm Wasser, löst in 200 g Natriumdisulfidlösung von 40° B $\phi$  + 20 g Ätznatron, filtriert, versetzt mit 200 g Salzsäure von 20° B $\phi$ , erwärmt auf 45° und läßt 12 Stdn. stehen (BÖNIGER, B. 27, 3050). — Plättchen (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser, schwer in heißem. Sehr leicht löslich in Alkalien; die alkal. Lösungen färben sich an der Luft sofort intensiv blaugrün. — Liefert bei der Oxydation mit salpetriger Säure oder Bleidioxid 7-Oxy-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 348). —  $NaC_{10}H_6O_6NS + 3H_2O$ . Gelblichweiße Prismen (aus Wasser), die bei 105° das Krystallwasser verlieren. Löslich in 3 Tln. heißem Wasser. Die verdünnte wäßrige Lösung fluoresciert blau.



### c) Aminoderivate einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-14}O_2$ .

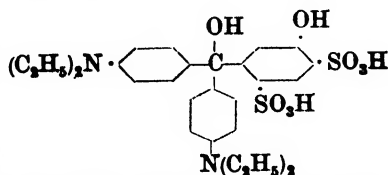
4.4' - Diamino - 3.3' - dimethoxy - diphenyl - disulfonsäure-(6.6'), 3.3'-Dimethoxy-benzidin-disulfonsäure-(6.6'), o-Dianisidin-disulfonsäure  $C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln von o-Dianisidin (Bd. XIII, S. 807) mit rauchender Schwefelsäure bei höchstens +4° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 172106; C. 1906 II, 479). — Krystalle. Sehr leicht löslich. —  $Na_2C_{14}H_{10}O_6N_2S_2$ . Krystallwasserhaltige Blättchen. Löslich in 10 Tln. heißem Wasser.



4.4' - Diamino - 3.3' - diäthoxy - diphenyl - disulfonsäure - (6.6'), 3.3' - Diäthoxy-benzidin-disulfonsäure-(6.6'), o-Diphenetidin-disulfonsäure  $C_{16}H_{12}O_6N_2S_2 = [-C_6H_4(O-C_2H_5)(NH_2) \cdot SO_3H]_2$ . B. Bei der Einw. von rauchender Schwefelsäure auf o-Diphenetidin (Bd. XIII, S. 808) bei höchstens +4° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 174497; C. 1906 II, 1224). — Leicht löslich in Wasser. — Natriumsalz. Blättchen. Sehr wenig löslich.

### d) Aminoderivate einer Sulfonsäure einer Dioxy-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_2$ .

4.4'' - Bis - diäthylamino - 3 - oxy - triphenylcarbinol-disulfonsäure-(4.6), Patentblau V  $C_{27}H_{34}O_6N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandeln von 4.4'' - Bis - diäthylamino - 3 - oxy - triphenylmethan - sulfonsäure-(4) (S. 855) mit überschüssiger rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ), Eingießen in Wasser, Neutralisieren mit kohlensaurem Kalk und Oxydieren des Calciumsalzes der entstandenen Disulfonsäure mit Bleidioxid und der berechneten Menge Schwefelsäure (Höchstes Farbw., D. R. P. 46384; *Frdl.* 2, 31; E. ERDMANN, H. ERDMANN, A. 294, 386). — Erzeugt auf Wolle in saurem Bade alkalische blaugrüne Färbungen (H. F., D. R. P. 46384). Wird durch Oxydation mit Chromsäure oder Eisensalzen in indigoblaue Farbstoffe übergeführt (H. F., D. R. P. 60961; *Frdl.* 3, 152). Geht durch

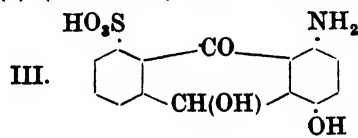
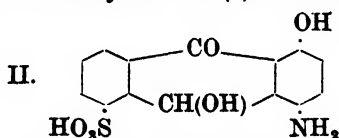
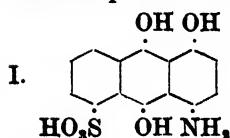


Erhitzen mit starker Salzsäure in 4'.4''-Bis-diäthylamino-3-oxo-triphenylcarbinol (Bd. XIII, S. 822) über (E. E., H. E.). Spaltet beim Destillieren mit 5%iger Natronlauge den Stickstoff vollständig als Diäthylamin ab und geht in einen sehr leicht löslichen, rosolsäureähnlichen Farbstoff über (E. E., H. E.). — Salze. Zur Zusammensetzung und Konstitution vgl.: E. ERDMANN, H. ERDMANN, *A.* **294**, 377, 387. Adsorption durch Kohle und durch Fasern: FREUNDLICH, LOSEV, *Ph. Ch.* **59**, 291, 312. —  $\text{NaC}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2$ . Kupferrotes Pulver. Die grünlichblaue Lösung in Alkohol geht bei Zusatz von Ammoniak in ein tieferes Blau über (KRÜSS, *Ph. Ch.* **51**, 273). Absorptionsspektrum im Ultraviolett: K. —  $\text{Mg}(\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{O}_7\text{N}_3\text{S}_2)_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$ . Blaugrüne Blättchen (aus Wasser). Sehr hygroskopisch; besitzt das Krystallwasser vollständig noch bei  $110^\circ$ ; bei  $160$ — $170^\circ$  tritt Zersetzung ein (E. E., H. E.).

4'.4''-Bis-äthylbenzylamino-3-oxo-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(4.6), Patentblau A  $\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2 = [\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4]_2\text{C}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{SO}_3\text{H})_2$ . Zur Konstitution vgl. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe [Berlin 1926], S. 234; Schultz, *Tab.* No. 545. — B. Aus 4'.4''-Bis-äthylbenzylamino-3-oxo-triphenylmethan durch Sulfurieren mit rauchender Schwefelsäure (20%  $\text{SO}_3$ ) und Oxydieren mit Bleidioxid und verd. Schwefelsäure (Höchstler Farbw., D. R. P. 46384; *Frdl.* **2**, 33). — Calciumsalz. Kupferrotes metallglänzendes Pulver. In Wasser sehr leicht löslich mit blauer Farbe, die gegen Alkalien beständig ist.

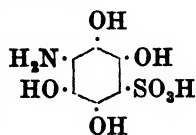
### 3. Amino-sulfonsäure einer Trioxo-Verbindung.

4-Amino-1.9.10-trioxy-anthracen-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{NS}$  (Formel I) ist desmotrop mit 4-Amino-1.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(5) (Formel II) oder 1-Amino-4.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(8) (Formel III), S. 870.



### 4. Amino-sulfonsäure einer Tetraoxy-Verbindung.

6-Amino-1.2.4.5-tetraoxy-benzol-sulfonsäure-(3)  $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_4\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Reduktion von 6-Nitro-2.5-dioxy-chinon-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 353) mit Zinnchlorür und Salzsäure (NIETZKI, HUMANN, *B.* **38**, 454). —  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7\text{NS} + \text{HCl}$ . Farblose an der Luft sich schnell bräunende Krystalle. — Zinnchloriddoppelsalz. Krystalle.



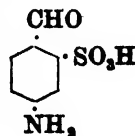
## R. Amino-oxo-sulfonsäuren.

### 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen.

#### a) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Monooxo-Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}$ .

Aminoderivate von Sulfonsäuren des Benzaldehyds  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHO}$  (Bd. VII, S. 174).

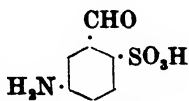
4-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2)  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_4\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Nitro-toluol-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 90) mit Schwefel und Alkalien oder mit Schwefel und rauchender Schwefelsäure (GEIGY & Co., D. R. P. 86874; *Frdl.* **4**, 137). Aus 4.4'-Diamino-stilben-disulfonsäure-(2.2') (S. 798) durch Oxydation mit Permanganat in neutraler Lösung (LEVINSTEIN, D. R. P. 119878; *C.* **1901** I, 1073). — Calciumsalz. In warmem Wasser nahezu farblos lösliches Pulver (G. & Co.).



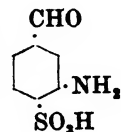
**4-Dimethylamino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2)**  $C_9H_{11}O_4NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(CHO) \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen von 2-Chlor-4-dimethylamino-benzaldehyd (S. 38) mit neutralen Sulfiten unter Druck auf 190–200° (Akt.-Ges. f. Anilinf., D. R. P. 107918; C. 1901 I, 1113). — Gibt ein schwach gelbliches Phenylhydrazon, dessen Natriumsalz durch Kochsalz in feinen Blättchen ausgefällt wird. — Natriumsalz. Krystalle. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol.

**4-Dimethylamino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2 oder 3)**  $C_9H_{11}O_4NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(CHO) \cdot SO_3H$ , unbestimmt, ob identisch mit der vorangehenden Verbindung. *B.* Durch Erhitzen von 4-Dimethylamino-benzaldehyd (S. 31) mit rauchender Schwefelsäure (30%  $SO_3$ ) auf 170° (KALLE & Co., D. R. P. 95829; C. 1898 I, 813). — Calciumsalz. Pulver. Löslich in Wasser.

**5-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(2)**  $C_7H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Einw. neutraler Sulfite auf 3-Nitro-benzaldehyd (Bd. VII, S. 250) in wäbriger oder alkoholisch-wäbriger Lösung (Soc. St. Denis, D. R. P. 99223; C. 1898 II, 1227). — Durch Kondensation mit aromatischen Aminen entstehen diazotierbare Leukobasen der Triphenylmethanreihe. — Natriumsalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol.



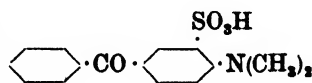
**3-Amino-benzaldehyd-sulfonsäure-(4)**  $C_7H_7O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 3-Nitro-benzaldehyd-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 325) durch Zinnchlorür und Salzsäure (E. ERDMANN, H. ERDMANN, A. 294, 380; H. E., D. R. P. 61843; *Frdl.* 3, 65). — Prismen mit  $1H_2O$  (aus Wasser). Schwer löslich in Wasser. —  $NaC_7H_6O_4NS + 2H_2O$ .



## b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monooxo-Verbindungen $C_nH_{2n-16}O$ .

**1. Aminoderivate einer Sulfonsäure des Benzophenons  $C_{13}H_{10}O = C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 410).**

**4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3)**  $C_{11}H_{13}O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt 80 g 4-Dimethylamino-benzophenon (S. 82) mit 220 g rauchender Schwefelsäure  $3\frac{1}{2}$  Stdn. auf 130° und gießt in  $\frac{3}{4}$  l kalt gesättigte Ammoniumsulfatlösung (WILLSTÄTTER, GOLDMANN, B. 39, 3773). — Farblose Krystalle mit  $1H_2O$  (aus konz. Schwefelsäure oder konz. Salzsäure durch Wasser). Triklin pinakoidal (ZAMBONINI, B. 39, 3773; vgl. *Groth, Ch. Kr.* 5, 114). Verliert das Krystallwasser über Schwefelsäure. Schmilzt wasserfrei bei 296–298° (Zers.). Löslich in ca. 65 Tln. heißem Wasser, fast unlöslich in organischen Solvenzien; die wäbr. Lösung der Säure ist schwach gelb, die ihrer Salze ist intensiv gelb. — Die sodaalkalische und die schwefelsaure Lösung entfärben Permanganatlösung momentan. Das Ammoniumsalz reduziert in der Wärme Silberlösung. Gibt beim Erwärmen mit Zinn und konz. Salzsäure 4,4'-Bis-dimethylamino- $\alpha,\alpha'$ -diphenyl-stilben-disulfonsäure-(3,3') (S. 799). —  $AgC_{15}H_{14}O_4NS$ . Schwach gelbe Nadeln. Wenig löslich in heißem Wasser. —  $Ca(C_{15}H_{14}O_4NS)_2 + aq$ . Hellgelbe Nadeln. Verwittert rasch. Wird bei 110° wasserfrei. Mäßig löslich in der Hitze. —  $Ba(C_{15}H_{14}O_4NS)_2$ . Schwefelgelbe Prismen (aus Wasser).



**Oxim  $C_{13}H_{11}O_4N_2S = C_6H_5 \cdot C(N \cdot OH) \cdot C_6H_4[N(CH_3)_2] \cdot SO_3H$ .** *B.* Durch 3-stdg. Erwärmen der ätzalkalischen Lösung von 4-Dimethylamino-benzophenon-sulfonsäure-(3) mit Hydroxylamin auf dem Wasserbade und vorsichtiges Ansäuern der erkalteten Lösung (W., G., B. 39, 3774). — Weiße wasserhaltige, rasch verwitternde Nadeln. Wird an der Luft bald wasserfrei. Schmilzt unter Zersetzung bei 296–298°. Löslich in ca. 75 Tln. heißem Wasser; fast unlöslich in anderen Lösungsmitteln.

**2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 4-Methyl-benzophenons  $C_{14}H_{12}O = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot C_6H_5$  (Bd. VII, S. 440).**

**3'-Amino-4-methyl-benzophenon-sulfonsäure-(x)**  $C_{14}H_{13}O_4NS = H_2N \cdot C_{14}H_{10}O \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erwärmen von 3'-Amino-4-methyl-benzophenon (S. 107) mit rauchender Schwefelsäure auf dem Wasserbade (LIMPRICHT, LENZ, A. 286, 314). — Krystalle. Schmilzt oberhalb 300° unter Zersetzung. Schwer löslich in Wasser.

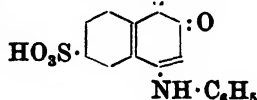
## 2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen.

### a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_nH_{2n-14}O_2$ .

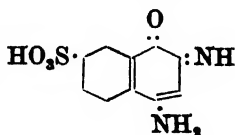
#### Aminoderivate von Sulfonsäuren der Dioxo-Verbindungen $C_{10}H_6O_2$ .

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.2)*  $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$  (Bd. VII, S. 709).

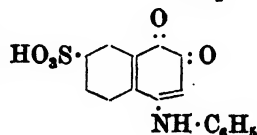
**4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{11}O_5NS$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)-anil-(4), Bd. XII, S. 542.



**4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_8O_4N_2S$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 3-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-sulfonsäure-(6) (s. u.).

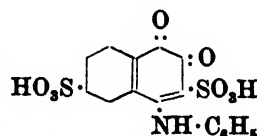


**4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{16}H_{11}O_5NS$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7)-anil-(4), Bd. XII, S. 542.



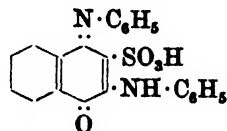
**x-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(1)-sulfonsäure-(8)**  $C_{10}H_8O_4N_2S = H_2N \cdot C_{10}H_6:(O)(:NH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Behandeln von 1,x-Diamino-naphthol-(2)-sulfonsäure-(8) (S. 850) mit Eisenchlorid (NIETZKI, ZÜBELEN, B. 22, 455). — Braune, grünschillernde Nadeln.

**4-Anilino-naphthochinon-(1.2)-disulfonsäure-(3.6)**  $C_{16}H_{11}O_6NS_2$  (s. nebenstehende Formel) ist desmotrop mit 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-disulfonsäure-(3.6)-anil-(4), Bd. XII, S. 542.

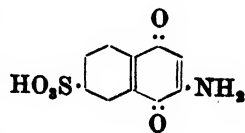


2. *Aminoderivate von Sulfonsäuren des Naphthochinons-(1.4)*  $C_{10}H_6O_2 = O:C_{10}H_6:O$  (Bd. VII, S. 724).

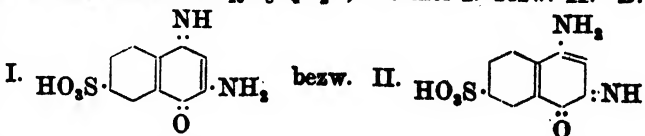
**3-Anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2)-anil-(1)**  $C_{22}H_{16}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen des Ammoniumsalzes der Naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 333) mit Anilin und Alkohol (SEIDEL, B. 25, 427). — Zersetzt sich oberhalb 220° unter Bildung von 2-Anilino-naphthochinon-(1.4)-anil-(4) (S. 163).



**3-Amino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $C_{10}H_7O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Das o-Phenylendiaminsalz entsteht beim Erwärmen von 3-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (S. 863) mit o-Phenylendiamin (Bd. XIII, S. 6) in schwach essigsaurer Lösung auf dem Wasserbad (GAESS, B. 32, 237). — o-Phenylendiaminsalz  $C_6H_5N_2 + C_{10}H_7O_5NS + H_2O$ . Rotbraune Nadeln (aus Wasser).



**3-Amino-naphthochinon-(1.4)-imid-(1)-sulfonsäure-(6) bzw. 4-Amino-naphthochinon-(1.2)-imid-(2)-sulfonsäure-(7)**  $C_{10}H_8O_4N_2S$ , Formel I. bzw. II. B. Durch Oxydation von 2,4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) (S. 838) in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid (LAUTERBACH, B. 14, 2030). Entsteht ferner aus 2,4-Diamino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(7) durch Einw. von Luft auf die ammoniakalische oder von Natriumnitrit auf die salzsaurer Lösung (GAESS, B. 32, 233). — Ziegelrote Blättchen (aus Wasser). Unlöslich in kaltem Wasser,

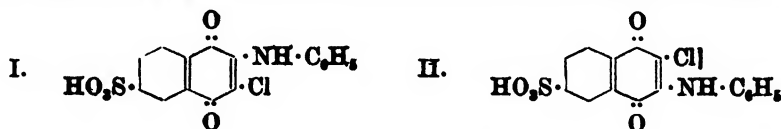


löslich in heißem unter teilweiser Zersetzung (L.). Unverändert löslich in konz. Schwefelsäure mit gelbroter Farbe (G.); löslich in Alkalien mit gelber Farbe; fällt durch Säuren aus dieser Lösung aus (L.). — Liefert bei etwa 7-stdg. Kochen mit Wasser eine braune Lösung, aus welcher  $\text{BaCl}_2$  sternförmige dunkle Nadelchen der Zusammensetzung  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{NS})_2$  fällt (G.). Kocht man die Säure etwa 3 Stdn. mit wäßr. Ammoniak, so scheiden sich auf Zusatz von Salzsäure dunkle, schwach metallglänzende Kryställchen ab, die in Wasser mit brauner Farbe leicht löslich sind und von Eisenchlorid zu einem violetten Säurefarbstoff oxydiert werden; der gleiche Farbstoff scheint beim Durchleiten von Luft durch die ammoniakalische Lösung der Säure zu entstehen, wobei sich die Flüssigkeit grün, dann rotviolett färbt (G.). Durch Kochen mit verd. Salzsäure oder mit Barytwasser wird 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 349) erhalten (G.). Bildet beim Erhitzen mit „p-Amino-dimethyl-anilinthiosulfonsäure“ (Bd. XIII, S. 557) unter Glycerinzusatz auf 130–140° einen blauen Thiazinfarbstoff (Höchstler Farbw., D. R. P. 95738; C. 1896 I, 870). — Ammoniumsalz. Rote Kryställchen. Leicht löslich in Wasser (G.). — Natriumsalz. Goldglänzende gelbe Blättchen (G.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{NS})_2$ . Rote Blättchen (G.).

**3-Anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{19}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Das Anilinsalz entsteht durch Kochen des Natriumsalzes der 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 349) mit Anilin in wäßriger, alkoholischer oder essigsaurer Lösung (GAMSS, B. 32, 238). —  $\text{Ba}(\text{C}_{18}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS})_2$ . Feurigrot. — Anilinsalz  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS} + \text{C}_6\text{H}_5\text{N}$ . Feurigrote sechseckige Blättchen (aus sehr verd. Ammoniak).

**3-Acetamino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_4(\text{O})_2 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Durch Einw. von Eisenchlorid oder salpetriger Säure auf 2.4-Bis-acetamino-1-acetoxy-naphthalin-sulfonsäure-(7) (S. 838 (GAMSS, B.) 32, 236). — Geht beim Kochen mit Soda oder verd. Schwefelsäure in 2-Oxy-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 349) über. Kocht man das Natriumsalz mit o-Phenylendiamin in essigsaurer Lösung, so entsteht das o-Phenylendiaminsalz der 3-Amino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6). —  $\text{NaC}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Gelbrote Nadeln, die bei ca. 160° wasserfrei werden, leicht löslich in heißem Wasser. —  $\text{Ba}(\text{C}_{16}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Goldgelbe Nadelchen. Sehr wenig löslich in heißem Wasser. — Anilinsalz  $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{N} + \text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{O}_5\text{NS} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Gelbe Nadelchen.

**3 oder 2-Chlor-2 oder 3-anilino-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{O}_5\text{NClS}$ , Formel I oder II. B. Beim Eintropfen von 2 Mol.-Gew. Anilin in eine heiße wäßrige Lösung des Natriumsalzes der 2.3-Dichlor-naphthochinon-(1.4)-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 334); das gebildete Natriumsalz fällt man mit Bariumchlorid und zerlegt das Bariumsalz durch



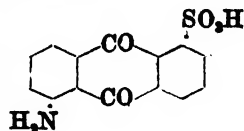
Schwefelsäure (CLAUS, VAN DER CLOET; J. pr. [2] 37, 190). — Dunkelrote Blättchen. F: 190°. Leicht löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Färbt Seide und Wolle rot. —  $\text{AgC}_{18}\text{H}_9\text{O}_5\text{NClS} + \text{Ag}_2\text{SO}_4$ . Roter krystallinischer Niederschlag. —  $\text{Ba}(\text{C}_{17}\text{H}_9\text{O}_5\text{NClS})_2$ . Carminroter krystallinischer Niederschlag. Wenig löslich in kaltem Wasser.

### b) Aminoderivate von Sulfonsäuren einer Dioxo-Verbindung $\text{C}_n\text{H}_{2n-20}\text{O}_2$ .

**Aminoderivate von Sulfonsäuren des Anthrachinons**  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_4(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_4$  (Bd. VII, S. 781).

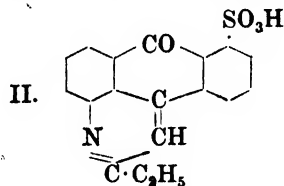
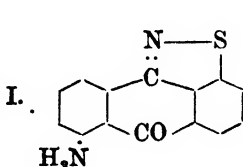
**Aminoderivate der Anthrachinon-sulfonsäure-(1)** (Bd. XI, S. 335).

**5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) und Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; C. 1907 I, 1652). Durch Behandeln einer heißen wäßrigen Suspension des Kaliumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 336) mit wäßr. Schwefelnatriumlösung und 30%iger Natronlauge (R. E. SCHMIDT, B. 37, 71). — Löslich in Wasser mit orangebrauner Farbe (R. E. SCH.). — Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung läßt sich mit Phenolen oder Aminen kuppeln



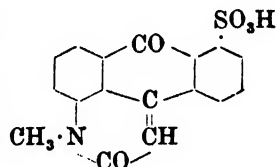


(R. E. SCH.). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 161151; C. 1905 II, 187. Wird durch Erhitzen mit Kalkmilch oder mit Bariumhydroxyd und Wasser unter Druck auf 160–170° in 5-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 272) übergeführt (Höchstes Farbw., D. R. P. 148875; C. 1904 I, 556). Beim Erhitzen mit Schwefelsäure (66 Bé) in Gegenwart von Quecksilberoxyd auf 190–200° entsteht 1-Amino-anthrachinon (S. 177) (B. & Co., D. R. P. 160104; C. 1905 I, 1447). Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit Schwefel. Schwefelnatrium und 20%igem wäßrigem Ammoniak unter Druck im Wasserbade entsteht die Verbindung der Formel I (Syst. No. 4383) (B. & Co., D. R. P. 216306; C. 1910 I, 69). Beim Erhitzen mit Methylaminlösung entsteht 1-Amino-5-methylamino-anthrachinon (S. 205) (R. E. SCH.). Beim Kochen mit Natronlauge und Methyläthylketon entsteht die Verbindung der Formel II (Syst. No. 3381) (B. & Co., D. R. P. 185548; C. 1907 II, 863). — Natriumsalz. Rotbraune, flache Krystalle (R. E. SCH.).

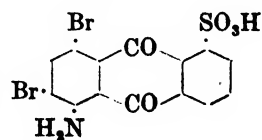


**5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{15}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . B. Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 336) durch Erwärmen mit verdünnter wäßriger Methylaminlösung auf 50–70° (R. E. SCHMIDT, B. 37, 72; BAYER & Co., D. R. P. 164293; C. 1905 II, 1700). Beim Erhitzen von 30 kg des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.5) (Bd. XI, S. 340) mit 400 l 5%iger wäßriger Methylaminlösung im Autoklaven auf 150°, neben wenig 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 205) (B. & Co., D. R. P. 181722; C. 1907 I, 1652; vgl. R. E. SCHMIDT, B. 37, 70). Durch Erwärmen von 10 kg des Kaliumsalzes der 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit 15 kg 10%iger wäßriger Methylaminlösung auf 120–130°, neben wenig 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 205881; C. 1909 I, 881). — Löst sich in Wasser bläulich rot, in Eisessig rot, in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, in rauchender Schwefelsäure (45%  $SO_3$ ) rot (B. & Co., D. R. P. 164293). — Beim Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 150–160° entsteht 1.5-Bis-methylamino-anthrachinon (B. & Co., D. R. P. 164293). — Kaliumsalz. Violettbraune Nadeln (B. & Co., D. R. P. 181722).

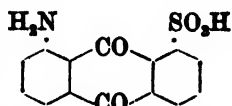
**5-Acetylmethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Acetylmethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{17}H_{13}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot N(CH_3) \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . B. Beim Behandeln von 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) mit Essigsäureanhydrid (BAYER & Co., D. R. P. 199713; C. 1908 II, 363). — Beim Erhitzen mit Natronlauge entsteht die Methylanthrapyridonsulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3381).



**6.8-Dibrom-5-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2.4-Dibrom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{14}H_7O_5NBr_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man läßt zu einer auf 60° erwärmten wäßrigen Suspension von 10 kg des Natriumsalzes der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) langsam 15 kg Brom fließen und erhitzt schließlich die Mischung auf 80–90° (Höchstes Farbw., D. R. P. 183395; C. 1907 II, 766). — Rotes Pulver. Die Lösung in Wasser ist gelbstichiger als die der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5); die Lösung in konz. Schwefelsäure ist schwach gelb, wird beim Erwärmen mit Borsäure rot und zeigt dann eine schwache Fluoreszenz (H. F., D. R. P. 183395). — Beim Erhitzen des Natriumsalzes mit der 10-fachen Menge wäßriger 10%iger Äthylaminlösung in Gegenwart von Kupferpulver entsteht 2-Brom-1-amino-4-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 865) (H. F., D. R. P. 205214; C. 1909 I, 484). Überführung in wasserlösliche Farbstoffe durch Erhitzen mit Anilin bzw. p-Toluidin und nachfolgende Sulfurierung der Reaktionsprodukte: H. F., D. R. P. 183395.



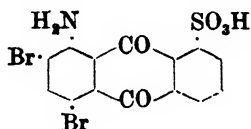
**8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8)**  $C_{14}H_9O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(1.8) (Bd. XI, S. 341) mit Ammoniak unter Druck (BAYER & Co., D. R. P. 181722; C. 1907 I, 1652). Durch Behandeln einer heißen wäßrigen Suspension des Kaliumsalzes der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 337) mit wäßr. Schwefelnatriumlösung und 30%iger Natronlauge (R. E. SCHMIDT, B. 37, 71). — Löst sich in Wasser mit orangebrauner Farbe (R. E. SCH.). Läßt sich diazotieren; die Diazoverbindung läßt sich



mit Phenolen und Aminen kuppeln (R. E. SCH.). Beim Erhitzen mit Kalkmilch oder mit Bariumhydroxyd und Wasser unter Druck auf 160—170° wird 8-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 273) gebildet (Höchstler Farb., D. R. P. 148875; C. 1904 I, 556). Beim Erhitzen mit Methylaminlösung entsteht 1-Amino-8-methylamino-anthrachinon (S. 213) (R. E. SCH.). — Natriumsalz. Krystallinisch (R. E. SCH.).

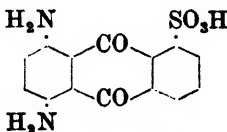
**8-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(8)**  $C_{15}H_{11}O_6NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . B. Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 337) durch Erwärmen mit verdünnter wäbriger Methylaminlösung auf 50—70° (R. E. SCHMIDT, B. 37, 72; BAYER & Co., D. R. P. 164293; C. 1905 II, 1700). Aus dem Kaliumsalz der Anthrachinon-disulfonsäure-(1,8) (Bd. XI, S. 341) und wäbr. Methylaminlösung bei 150° (B. & Co., D. R. P. 181722; C. 1907 I, 1652). — Löst sich in Wasser bläulich rot, in Eisessig rot, in konz. Schwefelsäure schwach gelblich, in rauchender Schwefelsäure (45%  $SO_3$ ) rotviolett (B. & Co., D. R. P. 164293). — Läßt sich durch Erhitzen mit wäbr. Methylaminlösung auf 150—160° in 1,8-Bis-methylamino-anthrachinon (S. 213) überführen (B. & Co., D. R. P. 164293).

**5,7-Dibrom-8-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8)**  $C_{14}H_7O_6NBr_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Man läßt zu einer auf 60° erhitzten wäbrigen Suspension von 10 kg des Natriumsalzes der 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(8) langsam 15 kg Brom fließen und erhitzt schließlich kurze Zeit auf 80—90° (Höchstler Farb., D. R. P. 183395; C. 1907 II, 766). — Rotes Pulver. Die Lösung in Wasser ist rot. — Überführung in wasserlösliche Farbstoffe durch Erhitzen mit Anilin bzw. p-Toluidin und nachfolgende Sulfurierung der Reaktionsprodukte: H. F., D. R. P. 183395.



**5,8-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1,4-Diamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{14}H_{10}O_6N_2S$ , s. nebenstehende Formel.

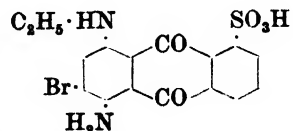
B. Man erwärmt Leukochinizarin- $\alpha$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 354) mit konzentriertem wäbrigem Ammoniak unter Druck auf dem Wasserbade, löst das Reaktionsprodukt in heißem Wasser, filtriert, salzt die Lösung aus und zerlegt das ausgeschiedene Farbsalz durch überschüssige Säure (Höchstler Farb., D. R. P. 205149; C. 1909 I, 477). — Blaue Krystalle. Leicht löslich in heißem Wasser mit violetter Farbe, schwer in kaltem Wasser; Zusatz von Alkalien zur heißen wäbrigen Lösung läßt die Lösungsfarbe etwas blauer werden; durch überschüssige Mineralsäuren schlägt die Färbung nach Braungelb um, und es tritt Ausscheidung der Farbstoffsäure ein. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist kalt fast farblos; beim Erwärmen wird sie weinrot, nach dem Erkalten wieder schwach braungelb.



**5,8-Bis-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1,4-Bis-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{16}H_{14}O_6N_2S = (CH_3 \cdot NH)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . B. Das Kaliumsalz entsteht beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Leukochinizarin- $\alpha$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 354) mit wäbr. Methylaminlösung auf 100—120° (Höchstler Farb., D. R. P. 205096; C. 1909 I, 483). Man reduziert 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 871) mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  und Alkali zu der entsprechenden Leukoverbindung  $C_{14}H_{10}O_6NS$  (S. 870) und behandelt diese mit wäbr. Methylaminlösung bei 100° (Höchstler Farb., D. R. P. 205551; C. 1909 I, 967).

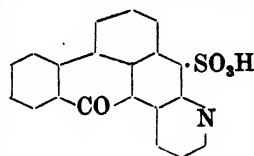
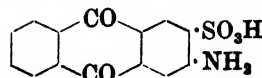
**5,8-Bis-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 1,4-Bis-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{18}H_{20}O_6N_2S = (C_2H_5 \cdot NH)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . B. Beim Erhitzen des Kaliumsalzes der Leukochinizarin- $\alpha$ -sulfonsäure mit wäbr. Äthylaminlösung auf 100—120° (Höchstler Farb., D. R. P. 205096; C. 1909 I, 483). — Braunrot. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist farblos. — Kaliumsalz. Blaue Nadeln. Schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe.

**6-Brom-5-amino-8-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1), 2-Brom-1-amino-4-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{16}H_{13}O_6N_2BrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 20 Tln. des Natriumsalzes der 2,4-Dibrom-1-amino-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 864) mit der 10-fachen Menge wäbriger 10%iger Äthylaminlösung in Gegenwart von Kupferpulver (Höchstler Farb., D. R. P. 205214; C. 1909 I, 484). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit schwach gelber Farbe. — Natriumsalz. Blaues Pulver; ziemlich leicht löslich in Wasser mit blauer Farbe.

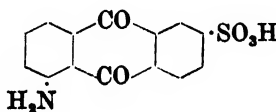


## Aminoderivate der Anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 337).

**3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2)<sup>1)</sup>, 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(3)**  $C_{14}H_9O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Sulfurieren von 2-Amino-anthrachinon (S. 191) mit rauchender Schwefelsäure mit oder ohne Zusatz von Borsäure (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 138134; *C.* 1903 I, 209). — Orangegelbes Pulver. Leicht löslich in Wasser, ziemlich löslich in Alkohol mit gelber Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (B. A. S. F., D. R. P. 138134). — Gibt mit sauren Oxydationsmitteln einen roten Küpenfarbstoff (B. A. S. F., D. R. P. 211383; *C.* 1909 II, 395). Durch Verschmelzen mit Alkali und nachfolgende Oxydation mit Luft entsteht Indanthren (Syst. No. 3632), bei Einhaltung einer Temperatur von 150—175° eine Sulfonsäure des Indanthrens (B. A. S. F., D. R. P. 129845, 129846; *C.* 1902 I, 839). Einw. von Halogenen auf 3-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2): B. A. S. F., D. R. P. 138134. Beim Erhitzen mit Glycerin und konz. Schwefelsäure entsteht die Benzanthron-chinolin-sulfonsäure der nebenstehenden Formel (Syst. No. 3381) (B. A. S. F., D. R. P. 171939; *C.* 1906 II, 573). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 161151; *C.* 1905 II, 187.



**5-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**, „ $\alpha$ -Aminoanthrachinon-sulfonsäure“  $C_{14}H_9O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; *C.* 1903 II, 1037; R. E. SCHMIDT, *B.* 37, 69 Anm. 1. — *B.* Man trägt in eine mäßige konzentrierte Lösung des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) Natriumamalgam ein, neutralisiert dann mit Essigsäure und dampft ein; aus dem Rückstande entfernt man durch absol. Alkohol das hierin leicht lösliche Natriumacetat und zerlegt das ungelöste Sulfonsäuresalz durch verd. Mineralsäuren (CLAUS, *B.* 15, 1519). Entsteht ferner aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) durch Reduktion mit Schwefelalkalien (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; *C.* 1900 II, 1143). Aus 1-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 2202) in wäbr. Suspension und Ammoniumcarbonat (WACKER, *B.* 35, 2598). Durch Verkothen der aus 1-Diazo-anthrachinon-sulfonsäure-(6) mit primären Aminen entstehenden Diazoaminverbindungen (W.). — Graues Pulver, das beim Kochen mit Wasser krystallinisch wird; ist im trocknen Zustande bronzefarben (CL.). Enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei 110° entweicht (CL.). Zersetzt sich oberhalb 360°, ohne zu schmelzen (CL.). Sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Wasser, ziemlich leicht in warmem Wasser; ziemlich löslich in verdünnten Mineralsäuren (CL.). — Bei der Oxydation mit Permanganat entsteht glatt Phthalsäure-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 406) (H. F.). Zur Chlorierung und Bromierung vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; *C.* 1900 II, 1143; über die Einw. von aromatischen Aminen und von Sulfonsäuren aromatischer Amine auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. A. S. F., D. R. P. 119362, 128753; *C.* 1901 I, 867; 1902 I, 550. 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) gibt in saurer Lösung mit Natriumnitrit die entsprechende Diazoanthrachinon-sulfonsäure (Syst. No. 2202) (W., *B.* 35, 2598; vgl. LIFSCHÜTZ, *B.* 17, 900; FROBENIUS, HEPP, *B.* 40, 1050). Liefert mit rauchender Schwefelsäure (80%  $SO_3$ ) bei 30—35° 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) (BAYER & Co., D. R. P. 155440; *C.* 1904 II, 1356). Durch Behandeln in verdünnter wäßriger, neutraler oder schwach saurer Lösung mit Benzylchlorid bei 80—90° entsteht ein blauer benzylierter Farbstoff (B. & Co., D. R. P. 115857; *C.* 1900 II, 1190). Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: B. & Co., D. R. P. 161151; *C.* 1905 II, 187. —  $NaC_{14}H_8O_3NS + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Rote Nadeln (aus Alkohol). Sehr leicht löslich in Wasser (CL.). —  $Cu(C_{14}H_8O_3NS)_2 + 7\frac{1}{2}H_2O$ . Gelbe und rote Nadeln (CL.). —  $Ca(C_{14}H_8O_3NS)_2 + 5H_2O$ . Rote Nadeln (CL.). —  $Ba(C_{14}H_8O_3NS)_2 + 3\frac{1}{2}H_2O$ . Rote Nadeln (CL.). —  $Pb(C_{14}H_8O_3NS)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ . Rote Nadeln (CL.).



**5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{15}H_{11}O_3NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_{14}H_8(CO)_2 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) mit wäbr. Methylaminlösung auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* 1903 II, 750). — Farblose Blättchen. Die Lösung in Wasser ist violettrot, in Eisessig blaurot; die Lösung in rauchender

<sup>1)</sup> Zur Formulierung vgl. nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] Höchster Farbw., D. R. P. 253683; *C.* 1912 II, 1996 und Chem. Fabr. Griesheim-Elektron, D. R. P. 277393; *C.* 1914 II, 598.

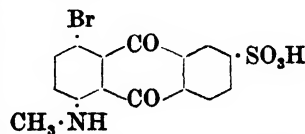
Salzsäure ist farblos und wird beim Verdünnen violettrot. — Natriumsalz. Bronzeglänzende Nadeln.

**5-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Dimethylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{13}O_5NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit wäbr. Dimethylaminlösung auf dem Wasserbad (BAYER & Co., D. R. P. 136777; *C.* 1902 II, 1372). — Farblose Blättchen. Unlöslich in Chloroform, schwer in Eisessig; farblos in verd. Salzsäure. — Natriumsalz. Violette Nadeln.

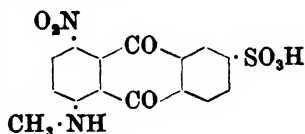
**5-Äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{13}O_5NS = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erwärmen des Natriumsalzes der 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit wäbr. Äthylaminlösung auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 144634; *C.* 1903 II, 750). — Ist der entsprechenden Methylaminverbindung sehr ähnlich. Die Lösung in Wasser ist violettrot. Wenig löslich in Eisessig. Ist in rauchender Salzsäure schwer löslich, die Lösung färbt sich beim Verdünnen mit Wasser violettrot. — Hydrochlorid. Farblos.

**5-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{17}H_{15}O_5NS = CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . *B.* Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluidin (Bd. Anilin- und Sodaf., D. R. P. 113011; *C.* 1900 II, 464). — Violettbraunes Pulver. In Wasser mit rötlichvioletter Farbe löslich (B. A. S. F., D. R. P. 113011). — Zur Chlorierung und Bromierung vgl. BAYER & Co., D. R. P. 138780; *C.* 1903 I, 548; über die Einw. von primären aromatischen Aminen auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. & Co., D. R. P. 140222; *C.* 1903 I, 859.

**8-Brom-5-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Brom-1-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{10}O_5NBrS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (*S.* 866) mit 20 Tln. 10%iger Salzsäure und 0,55 Tln. Brom auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 164791; *C.* 1905 II, 1757). — Die Lösung in Pyridin ist rot. Schwer löslich in konz. Salzsäure. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist wenig gefärbt, in rauchender Schwefelsäure (von 40%  $SO_3$ ) gelb.

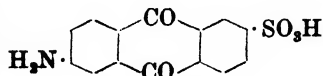


**8-Nitro-5-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-1-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{10}O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) und Salpetersäure (24° Bé) bei höchstens 45° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* 1905 I, 310). — Die Lösungen in Eisessig und in Pyridin sind gelbrot.

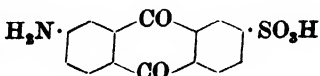


**8-Nitro-5-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4-Nitro-1-äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{16}H_{11}O_7N_2S = C_2H_5 \cdot NH \cdot C_6H_3(NO_2)(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . *B.* Aus 1-Äthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) und Salpetersäure (24° Bé) bei höchstens 45° (BAYER & Co., D. R. P. 156759; *C.* 1905 I, 310). — Braune Krystalle. Die Lösungen in Eisessig und in Pyridin sind rot.

**6-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{14}H_9O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von Anthrachinon-disulfonsäure-(2,6) (Bd. XI, *S.* 342) mit 7%igem wäbr. Ammoniak auf 190° (BAYER & Co., D. R. P. 135634; *C.* 1902 II, 1232). — Schwach rötliches Pulver. Schwer löslich in angesäuertem Wasser. Die Lösung in Natronlauge ist rotbraun, die Lösung in Schwefelsäure gelbbraun.



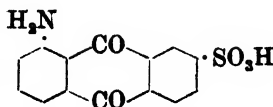
**7-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $C_{14}H_9O_5NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Durch Erhitzen des Natriumsalzes der Anthrachinon-disulfonsäure-(2,7) (Bd. XI, *S.* 342) mit 27%igem Ammoniak im Druckrohr auf 180° (KAUFLE, A. 351, 158; vgl. BOURCART, *B.* 12, 1419; *Bl.* [2] 33, 264). — Hellgelbe Krystalle mit 1  $H_2O$ . Verliert im Vakuum bei 70° das Krystallwasser (K.). Leicht löslich in Wasser mit dunkelroter Farbe (K.). —  $Ba(C_{14}H_8O_5NS)_2 + 2H_2O$ . Dunkelrote Blättchen (K.).



**Acetylderivat**  $C_{16}H_{11}O_5NS = CH_3 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . *B.* Das Natriumsalz entsteht beim Erhitzen von 2-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (s. o.) mit Essigsäure-

anhydrid und Natriumacetat (KAUTLER, A. 351, 159). —  $\text{NaC}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_6\text{NS} + 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Orange-rote Blättchen. Löslich in Wasser mit roter Farbe.

**8-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**, „ $\beta$ -Aminoanthrachinon-sulfonsäure“  $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. Höchster Farbw., D. R. P. 145188; C. 1903 II, 1038; R. E. SCHMIDT, B. 37, 69 Anm. 1. — B. Beim Behandeln des Bleisalzes der 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 340) mit Schwefelwasserstoff (CLAUS, B. 15, 1520; vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; C. 1900 II, 1143). — Rotes Pulver; enthält, im Exsiccator getrocknet, noch  $1\text{H}_2\text{O}$ ; wird bei  $120^\circ$  wasserfrei, schmilzt oberhalb  $360^\circ$  unter Zersetzung; sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Alkohol, unlöslich in Äther (CL.). Zur Chlorierung und Bromierung vgl. Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 114262; C. 1900 II, 1143; über die freie Einw. von aromatischen Aminen und von Sulfonsäuren aromatischer Amine auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. A. S. F., D. R. P. 119362; 128753; C. 1901 I, 867; 1902 I, 550. — Die Salze sind in Wasser äußerst löslich (CL.). —  $\text{Ba}(\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_6\text{NS})_2$ . Amorph (CL.).



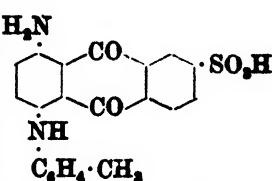
**8-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Anilino-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{O}_6\text{NS} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit Anilin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; C. 1900 II, 464). — Violettes Pulver. In Wasser mit violetter Farbe löslich (B. A. S. F., D. R. P. 113011). — Überführung in Farbstoffe durch Behandlung mit Brom in wäßr. Lösung und Erhitzen der erhaltenen Bromderivate mit wäßr. Ammoniak im Autoklaven: B. A. S. F., D. R. P. 121121; C. 1901 I, 1396. Bei der Nitrierung mit rauchender Salpetersäure in Eisessig entsteht ein in Wasser mit gelblichoranger Farbe lösliches Nitroderivat (B. A. S. F., D. R. P. 121155; C. 1901 II, 76).

**8-o-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-o-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit o-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; C. 1900 II, 464). — Violettblaunes Pulver. In Wasser mit violettroter Farbe löslich.

**8-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-p-Toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{NS} = \text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit p-Toluidin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; C. 1900 II, 464). — Braunviolettes krystallinisches Pulver. Löslich in Wasser mit violetter Farbe (B. A. S. F.). — Zur Chlorierung und Bromierung vgl. BAYER & Co., D. R. P. 138780; C. 1903 I, 548; über die Einw. von primären aromatischen Aminen auf die hierbei erhaltenen halogenierten Produkte vgl. B. & Co., D. R. P. 140222; C. 1903 I, 859.

**8- $\alpha$ -Naphthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1- $\alpha$ -Naphthylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $\text{C}_{24}\text{H}_{19}\text{O}_6\text{NS} = \text{C}_{10}\text{H}_7 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit  $\alpha$ -Naphthylamin (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P. 113011; C. 1900 II, 464). — Braunes Pulver. In Wasser mit brauner Farbe löslich.

**8-Amino-5-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(3), 4-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{S}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxo-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 871) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190). — Löst sich in Anilin mit grünstichig blauer, in Pyridin mit blauer, in kalter konz. Schwefelsäure mit grünblauer Farbe.



**5-Amino-8-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})(\text{H}_2\text{N})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Beim Erhitzen von 4-Amino-1-oxo-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190). — Löst sich in Anilin mit grünstichig blauer, in Pyridin mit blauer, in kalter konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe.

**5-Methylamino-8-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $\text{C}_{21}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{N}_2\text{S} = (\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH})(\text{CH}_3 \cdot \text{NH})\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ . B. Man erwärmt 10 Tle. 8-Brom-5-methylamino-anthrachinon-

sulfonsäure-(2) (S. 867) mit 50 Tln. p-Toluidin, 5 Tln. Soda und 50 Tln. Wasser auf 80—100°, bis die Farbe der Mischung rein grünblau geworden ist, und isoliert dann den Farbstoff durch Ansäuern (BAYER & Co., D. R. P. 159129; C. 1905 II, 92). Beim Erhitzen von 4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure auf 120—125° (BAYER & Co., D. R. P. 165140; C. 1905 II, 1763). — Krystalle (aus Anilin). Die Lösung in heißem Wasser ist grünblau, in konz. Schwefelsäure blau, in Eisessig und Pyridin grünblau (B. & Co., D. R. P. 165140).

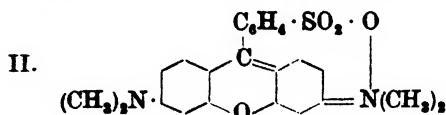
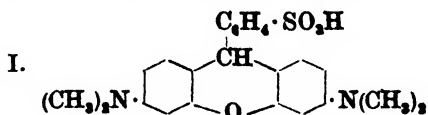
**5.8-Di-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 1.4-Di-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6), Chinizarin-grünsulfonsäure**  $C_{22}H_{22}O_6N_2S = (CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot NH)_2C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot SO_3H$ . B. Man erhitzt 10 kg Chinizarin-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 357) mit 100 kg p-Toluidin und 10 kg Borsäure auf 130° (BAYER & Co., D. R. P. 86539; *Frdl.* 4, 313). Man erhitzt dieselben Stoffe unter Zusatz von 10 kg Zinnchlorür auf 80—120° und oxydiert die Schmelze mit Luft (B. & Co., D. R. P. 95625; *Frdl.* 5, 294; C. 1898 I, 869). Man erhitzt 10 kg des Kaliumsalzes der 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (S. 871) mit 100 kg p-Toluidin, 10 kg Zinnchlorür und 8 kg Borsäure auf 100—120°; die Schmelze färbt sich grün; wenn sich die Farbe der Schmelze nicht mehr ändert, kühlt man auf 50—60° ab, trägt in verd. Salzsäure ein und kocht (B. & Co., D. R. P. 101919; C. 1899 I, 1173). Auf analoge Weise aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 871) (B. & Co., D. R. P. 105634; C. 1900 I, 381). — Krystalle (aus Eisessig). In Wasser leicht löslich mit grüner Farbe, in verd. Säuren schwer löslich (B. & Co., D. R. P. 86539).

## S. Amino-oxy-oxo-sulfonsäuren.

### 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 2 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-16}O_2$ .

**4-Dimethylamino-2-oxy-benzophenon-sulfonsäure-(x')**  $C_{15}H_{15}O_3NS = (CH_3)_2N \cdot C_6H_4(OH) \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Man führt 4.4'-Bis-dimethylamino-2.2'-dioxy-triphenylmethan (Bd. XIII, S. 820) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure in 3.6-Bis-dimethyl-



amino-9-sulfophenyl-xanthen (Formel I, Syst. No. 2650) über, oxydiert dieses mit Eisenchlorid oder Nitrit zum entsprechenden Farbstoff (Formel II, Syst. No. 2650) (BIEHRINGER, *J. pr.* [2] 54, 253, 255; LIEBERMANN, GLAWE, *B.* 37, 208) und erwärmt letzteren mit 10%iger Kalilauge auf dem Wasserbade (L., G.). —  $KC_{15}H_{14}O_6NS$ . Fast farblose Blättchen.

#### b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-22}O_2$ .

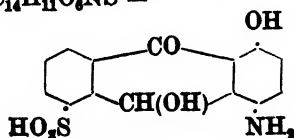
**{[2-Amino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton}-sulfonsäure-(x)**  $C_{18}H_{18}O_6NS = H_2N \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3 \cdot SO_3H$ . B. Durch Erwärmen von [2-p-Toluolsulfamino-phenyl]-[2-methoxy-naphthyl-(1)]-keton (S. 243) mit konz. Schwefelsäure (ULLMANN, DENZLER, *B.* 39, 4339). — Gelbe Kryställchen (aus Wasser). — Läßt sich durch Diazotieren und Erwärmen der Diazoniumlösung in ein Xanthonderivat überführen.



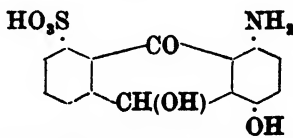
## 2. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 3 Sauerstoffatomen.

### a) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-oxo-Verbindung $C_nH_{2n-18}O_3$ .

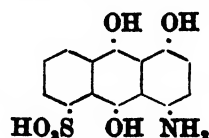
**4-Amino-1.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(5) oder 1-Amino-4.10-dioxy-anthron-(9)-sulfonsäure-(8) bzw. 4-Amino-1.9.10-trioxy-anthracen-sulfonsäure-(5)**  
 $C_{14}H_{11}O_6NS =$



oder



bzw.



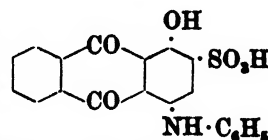
*B.* Durch Einw. von hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  auf die Suspension von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (S. 871) in Natronlauge (Höchstes Farbw., D. R. P. 205551, 207668; C. 1909 I, 967, 1287). — Natriumsalz. Gelbe Krystalle. Ziemlich schwer löslich in Wasser; die Lösung in Wasser und in konz. Schwefelsäure ist gelb; die wäßr. Lösung wird beim Erhitzen mit verd. Natronlauge blau unter Bildung von 4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (H. F., D. R. P. 205551, 207668). Beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht Leukochinizarin- $\alpha$ -sulfonsäure (Bd. XI, S. 354) (H. F., D. R. P. 207668). Beim Erhitzen mit wäßr. Methylaminlösung auf 100° wird 5.8-Bis-methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (S. 865) erhalten (H. F., D. R. P. 205551).

### b) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_nH_{2n-20}O_3$ .

**Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen  $C_{14}H_9O_3$ .**

**1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1-Oxy-anthrachinons  $C_{14}H_9O_3 =$**   
 $C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 338).

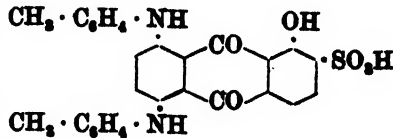
**4-Anilino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2)  $C_{20}H_{13}O_6NS$ ,**  
 s. nebenstehende Formel. *B.* Man erhitzt das Kaliumsalz der 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 351) mit Anilin und Essigsäure längere Zeit auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 127438; C. 1902 I, 339). — Schwer löslich in Wasser mit rötlichblauer Farbe; löslich in Alkohol mit blauer Farbe; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber, bei Gegenwart von Borsäure mit grüner Farbe.



**4-p-Toluidino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2)  $C_{20}H_{15}O_6NS =$**   
 $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot C_6H_4 \cdot CH_3)(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Man erhitzt 10 kg des Natriumsalzes der 1-Oxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.4) (Bd. XI, S. 352) mit 20 kg salzsaurem p-Toluidin und 80 kg p-Toluidin auf 120—130°, bis die blaue Farbe einer in Pyridin gelösten Probe konstant bleibt (BAYER & Co., D. R. P. 142154; C. 1903 II, 83). Man erhitzt das Kaliumsalz der 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 351) mit p-Toluidin und 50%iger Essigsäure 2—3 Tage auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 127438; C. 1902 I, 339). — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol; beide Lösungen sind blau; schwer löslich in verd. Natronlauge mit blaugrüner Farbe (B. & Co., D. R. P. 127438).

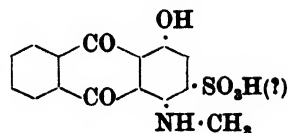
**4- $\alpha$ -Naphthylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2)  $C_{24}H_{17}O_6NS =$**   
 $C_6H_4(CO)_2C_6H_3(NH \cdot C_{10}H_7)(OH) \cdot SO_3H$ . *B.* Durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 4-Nitro-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 351) mit  $\alpha$ -Naphthylamin und Essigsäure (BAYER & Co., D. R. P. 127438; C. 1902 I, 339). — Schwer löslich in Wasser, löslich in Alkohol. Beide Lösungen sowie die in konz. Schwefelsäure sind blau; letztere Lösung wird durch Zusatz von Borsäure grün.

**5.8-Di-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2)  $C_{28}H_{21}O_6N_2S$ ,** s. nebenstehende Formel. *B.* Aus 5.8-Di-p-toluidino-1-oxy-anthrachinon (S. 275) durch rauchende Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) in Gegenwart von Borsäure bei 30—40° (BAYER & Co., D. R. P. 170113; C. 1903 I, 1723). — In konz. Schwefelsäure violettblau löslich. — Natriumsalz. Schwer löslich in heißem Wasser, löslich in verd. Essigsäure.

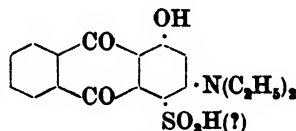


**4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3P)**

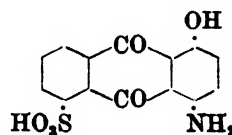
$C_{15}H_{11}O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 1-Methylamino-anthrachinon (S. 179) mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) und Borsäure auf 150–160° (BAYER & Co., D. R. P. 164727; C. 1905 II, 1703). — Die Lösung in Wasser ist violett; die Färbung schlägt auf Zusatz von Alkali in Blau um. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure gibt auf Zusatz von Borsäure keinen Farbumschlag.


**3-Diäthylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(4P)**

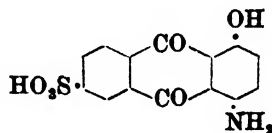
$C_{19}H_{21}O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Man erwärmt 4'-Diäthylamino-2'-oxy-diphenylmethan-carbonsäure-(2) (S. 630) mit rauchender Schwefelsäure (30%  $SO_3$ ) auf etwa 100°, gießt das Reaktionsprodukt auf Eis und fällt aus der verd. Lösung durch Kochsalz das sulfonierte Diäthylaminooxyanthrachinon aus (HALLEE, GUYOT, Bl. [3] 25, 209; Soc. St. Denis, D. R. P. 112913; C. 1900 II, 655). — Kupferglänzende Nadelchen (aus konzentriert wäßriger Lösung durch Alkohol). Fast unlöslich in allen organischen Lösungsmitteln, leicht löslich in Wasser (H., G.). — Gibt beim Schmelzen mit Alkali 2-Diäthylamino-1.4(?)-dioxy-anthrachinon (S. 288) (H., G.). Aus der wäßrigen, mit Natriumacetat versetzten Lösung fallen auf Zusatz von  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ - und  $MgCl_2$ -Lösung die betreffenden Salze aus (H., G.). —  $Ca(C_{18}H_{19}O_6NS)_2$ . Kupferglänzende Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (H., G.). —  $Ba(C_{18}H_{19}O_6NS)_2$ . Schwarze metallischglänzende Nadeln oder Blättchen. Sehr wenig löslich in Wasser (H., G.).



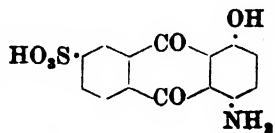
**4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5)**  $C_{14}H_9O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1-Methoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(5) (Bd. XI, S. 351) durch aufeinander folgendes Nitrieren, Reduzieren und Abspalten der Methylgruppe (Höchstes Farb., D. R. P. 205551, 207668; C. 1909 I, 967, 1287). — Läßt sich durch Behandlung mit hydroschwefligsaurem Natrium  $Na_2S_2O_4$  in Gegenwart von Natronlauge zur entsprechenden Leukoverbindung (S. 870) reduzieren.



**4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**  $C_{14}H_9O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 8-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 340) und Schwefelsesquioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 105634; C. 1900 I, 381). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure 4-Amino-1-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 868) (B. & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190; vgl. B. & Co., D. R. P. 105634).



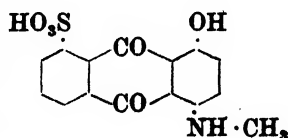
**4-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $C_{14}H_9O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) und Schwefelsesquioxyd (BAYER & Co., D. R. P. 401919; C. 1899 I, 1137). Aus 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 866) und rauchender Schwefelsäure (80%  $SO_3$ ) bei 30–35° (B. & Co., D. R. P. 155440; C. 1904 II, 1356). Aus 4-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 268) und rauchender Schwefelsäure (60%  $SO_3$ ) in Gegenwart von Borsäure bei 110–120° (B. & Co., D. R. P. 161035; C. 1905 II, 283). Durch Erwärmen von 1-Hydroxylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Syst. No. 1939) mit konz. Schwefelsäure auf 70–80° (WACKER, B. 35, 668). Beim Erwärmen der aus diazotierter 1-Amino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) und Hydroxylamin darstellbaren Verbindung  $HO_2S \cdot C_6H_4(CO)C_6H_4 \cdot N:N \cdot NH \cdot OH$  (Syst. No. 2242) mit konz. Schwefelsäure (W., B. 35, 2600). — Liefert beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure 1-Amino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 868) (B. & Co., D. R. P. 125666; C. 1901 II, 1190). —  $KC_{14}H_9O_6NS$  (W., B. 35, 668).



**4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7)**  $C_{15}H_{11}O_6NS = CH_3 \cdot NH \cdot C_6H_4(OH)(CO)C_6H_4 \cdot SO_3H$ . B. Aus 1-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 866) und rauchender Schwefelsäure (80%  $SO_3$ ) bei 30° (BAYER & Co., D. R. P. 155440; C. 1904 II, 1356). — Die Lösung in Wasser ist violett und wird auf Zusatz von Alkali blau; löst sich

in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe, auf Zusatz von Borsäure färbt sich die gelbe Lösung rot und zeigt eine rotbraune Fluorescenz (B. & Co., D. R. P. 155440). — Beim Erhitzen mit p-Toluidin in Gegenwart von Borsäure auf 120—125° entsteht 1-Methylamino-4-p-toluidino-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (S. 868) (B. & Co., D. R. P. 165140; C. 1905 II, 1763).

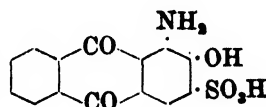
**4-Methylamino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(8)**  $C_{15}H_{11}O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Erhitzen von 20 Tln. 5-Methylamino-anthrachinon-sulfonsäure-(1) (S. 864) mit 400 Tln. rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) und 10 Tln. Borsäure auf 160° (BAYER & Co., D. R. P. 164727; C. 1905 II, 1703). — Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb, sie schlägt nach Borsäurezusatz nach Rot um.



**2-Amino-1-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(x)**  $C_{14}H_9O_4NS = H_2N \cdot C_{14}H_8O_3(OH) \cdot SO_3H$ . B. Beim Erwärmen von 2-Amino-1-oxy-anthrachinon (S. 267) mit rauchender Schwefelsäure auf 115° (v. PERGER, J. pr. [2] 18, 183). — Metallisch grünglänzende Nadeln. Unlöslich in Äther; löst sich in Alkalien mit Purpurfarbe. Sehr beständig. — Geht beim Behandeln mit Äthylnitrit in eine 1-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure über.

**2. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2-Oxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 342).

**1-Amino-2-oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3)**  $C_{14}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 1-Amino-2-oxy-anthrachinon (S. 275) mit rauchender Schwefelsäure auf 130° (v. PERGER, J. pr. [2] 18, 182). — Ziegelrote Krystalldrusen (aus Alkohol). Unlöslich in Äther; löslich in Alkalien mit violetter Farbe. — Liefert mit Äthylnitrit 2-Oxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3) (Bd. XI, S. 352).

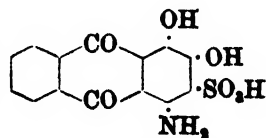


### 3. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 4 Sauerstoffatomen.

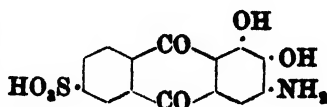
**Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen**  $C_{14}H_9O_4$ .

**1. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1,2-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 439).

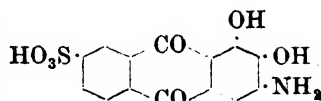
**4-Amino-1,2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(3)**, **4-Amino-alizarin-sulfonsäure-(3)**  $C_{14}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. SCHULTZ, ERBER, J. pr. [2] 74, 293. — B. Man erwärmt 4-Amino-alizarin (S. 286) mit der 10-fachen Menge rauchender Schwefelsäure (20—40%  $SO_3$ ) auf 100—120°, gießt nach beendeter Sulfurierung in Wasser oder auf Eis, filtriert den dabei erhaltenen Niederschlag ab und kocht ihn mit Wasser (Höchstes Farbw., D. R. P. 82938; Frdl. 4, 329; SCH., E., J. pr. [2] 74, 291). — Krystalle (aus Alkohol). Fast unlöslich in Äther, leicht löslich in Wasser (SCH., E.). — Läßt sich durch Salpetersäure zu Phthalsäure oxydieren (SCH., E.). — Silbersalz. Rotbraune Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser (SCH., E.). — Calciumsalz. Blauviolett. Leicht löslich in Säuren (SCH., E.). —  $Ba(C_{14}H_8O_3NS)_2$ . Dunkelviolette Krystalle (aus Wasser). Fast unlöslich in kaltem Wasser; löslich in warmem Wasser (SCH., E.).



**3-Amino-1,2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6)**, **3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(6)**  $C_{14}H_9O_4NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-1,2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6) (Bd. XI, S. 356) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 50164; Frdl. 2, 119). — Braungelber krystallinischer Niederschlag. Schwer löslich in Wasser, fast ganz unlöslich in verd. Säuren.

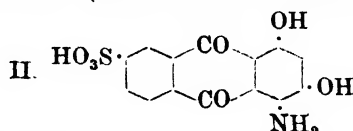
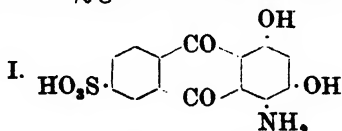


**3-Amino-1,2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7), 3-Amino-alizarin-sulfonsäure-(7)**  $C_{14}H_9O_7NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 3-Nitro-1,2-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(7) (Bd. XI, S. 356) mit Zinnchlorür und Salzsäure (BAYER & Co., D. R. P. 50708; *Frdl.* 2, 121). — Rotgelber krystallinischer Niederschlag.



2. **Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1,3-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4 = C_6H_4(CO)_2C_6H_3(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 448).

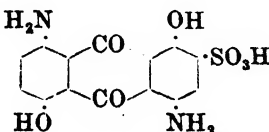
**4-Amino-1,3-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(6 oder 7)**  $C_{14}H_9O_7NS$ , Formel I oder II. B. Beim Erhitzen des Natriumsalzes der Purpurin-sulfonsäure-(6 oder 7) (Bd. XI, S. 362) mit 25%igem Ammoniak unter Druck auf 120° (Bad. Anilin- u. Sodaf., D. R. P.



158 150; C. 1905 I, 575; vgl. BAYER & Co., D. R. P. 285310; C. 1915 II, 251). — Braunviolett. Ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, sehr leicht in heißem Wasser mit rotvioletter Farbe, die auf Zusatz von Natronlauge violett, auf Zusatz von Soda hellrot wird; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rotgelb (B. A. S. F.).

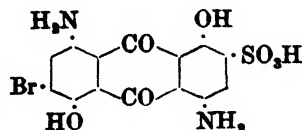
3. **Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1,5-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_2 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 453).

**4,8-Diamino-1,5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4,8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_{10}O_7N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erhitzen von 4,8-Diamino-anthrarufin (S. 289) mit rauchender Schwefelsäure, eventuell unter Beigabe von Borsäure (BAYER & Co., D. R. P. 117892; C. 1901 I, 487). Beim Erwärmen von 4,8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6) (Bd. XI, S. 358) mit Natriumsulfid auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 119228; C. 1901 I, 807). Man reduziert 20 kg 4,8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6), suspendiert in 200 kg Salzsäure (15° B<sub>é</sub>), durch eine Lösung von 100 kg Zinnchlorür in 200 kg Salzsäure bei 90–100° und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge durch Luft (B. & Co., D. R. P. 108578; C. 1900 I, 1178) oder in konz. Schwefelsäure durch Erwärmen auf 60–70° (B. & Co., D. R. P. 110880; C. 1900 II, 546). Man reduziert 10 kg 4,8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6) (S. 874), gelöst in 1000 l heißem Wasser und 50 kg Eisessig, mit 10 kg Zinkstaub und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge mit Luft (B. & Co., D. R. P. 108578, 110880). Man erwärmt 4,8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6) mit Natriumsulfid auf dem Wasserbade (B. & Co., D. R. P. 119228; C. 1901 I, 807). Entsteht ferner aus 4,8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2,6) durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Mitteln (B. & Co., D. R. P. 190476; C. 1907 II, 2010). — Dunkles Pulver. Nimmt beim Reiben Metallglanz an; fast unlöslich in angesäuertem Wasser, mehr löslich in siedendem reinem Wasser, unlöslich in Eisessig, Alkohol und Nitrobenzol, leicht löslich in Pyridin, namentlich bei Gegenwart von wenig Wasser, und in heißem Anilin; löslich in Ammoniak und Natronlauge mit rein grünblauer Farbe; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure violettblau mit roter Fluoreszenz (B. & Co., D. R. P. 117892). — Einw. von Formaldehyd und Natriumdisulfid in Gegenwart von Salzsäure: B. & Co., D. R. P. 112115; C. 1900 II, 652. — Findet unter der Bezeichnung Alizarinsaphirol SE als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz*, Tab. No. 858).



**4,8-Diamino-1,5-dimethoxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 4,8-Diamino-anthrarufin-dimethyläther-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_{14}O_7N_2S = (CH_3 \cdot O)(H_2N)C_6H_3(CO)_2C_6H_2(NH_2)(O \cdot CH_3) \cdot SO_3H$ . B. Aus 4,8-Dinitro-anthrarufin-dimethyläther (Bd. VIII, S. 456) durch Erwärmen mit Natriumdisulfidlösung (BAYER & Co., D. R. P. 152013; C. 1904 II, 378). — Natriumsalz. Löslich in Wasser, Natronlauge, Ammoniak mit violetter Farbe, löslich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe. — Beim Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure entsteht 4,8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2).

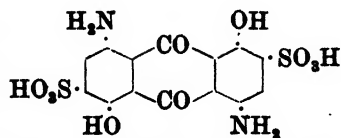
**6-Brom-4,8-diamino-1,5-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 6-Brom-4,8-diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_9O_7N_2BrS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei der Reduktion von 6-Brom-4,8-dinitro-anthrarufin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 358) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Schwefelnatrium



(BAYER & Co., D. R. P. 114200; C. 1900 II, 930). — Schwer löslich in Wasser mit blauer Farbe; die Lösung in Alkali ist blau bis blaugrün, die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb.

**4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6), 4.8-Diamino-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6)**

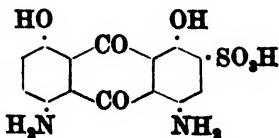
$C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen von 4.8-Dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) mit Natriumdisulfit- oder Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 103395; C. 1899 II, 549). Aus 2.8-Dibrom-4.8-dinitro-anthrarufin (Bd. VIII, S. 456) durch Erhitzen mit Natriumdisulfitlösung, Verdünnen der Lösung mit Wasser und nochmaliges Erhitzen nach Zusatz von Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 163647; C. 1905 II, 1761). Aus 4.8-Dibrom-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 358) und wäBr. Ammoniak in Gegenwart von Kupferpulver bei 30–40° (B. & Co., D. R. P. 195139; C. 1908 I, 1229). Man löst 5 kg des Natriumsalzes der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 358) in 250 l heißem Wasser und gibt zu der auf 30° abgekühlten Lösung eine Lösung von 14 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l rauchender Salzsäure (33% HCl) (B. & Co., D. R. P. 96364; C. 1898 I, 1255). Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) durch Einw. von Schwefel- oder Schwefelsesquioxid (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt) bei 50–80°; man gießt die Schmelze in Wasser und salzt aus (B. & Co., D. R. P. 108362; C. 1900 I, 1181; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 113724; C. 1900 II, 831). Aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) durch Einw. von Schwefelsesquioxid (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Borsäure bei 30–50° und Eingießen in Wasser (B. & Co., D. R. P. 115858; C. 1901 I, 923). Neben einem grünen Farbstoff aus 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) und Natriumthiosulfat (B. & Co., D. R. P. 178840; C. 1907 I, 597). Durch elektrolytische Reduktion der 4.8-Dinitro-anthrarufin-disulfonsäure-(2.6) in verd. Schwefelsäure bei 80–90° (B. & Co., D. R. P. 105501; C. 1900 I, 78). — Nadeln. Löst sich leicht in reinem Wasser mit rein blauer Farbe und wird durch Zusatz von Säure wieder ausgefällt; unlöslich in kaltem Alkohol und Eisessig; die Lösung in verd. Natronlauge ist grünstichig blau; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist rein gelb, wird auf Zusatz von Borsäure grünblau und zeigt nun ein sehr charakteristisches Absorptionsspektrum (B. & Co., D. R. P. 96364). — Bei der Einw. von Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Substanzen entsteht 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) (S. 873) (B. & Co., D. R. P. 190476; C. 1907 II, 2010). Gibt mit stark alkal. Reduktionsmitteln (Schwefelalkalien) in der Wärme 4.8-Diamino-anthrarufin-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 119228; C. 1901 I, 807). Läßt sich durch Abspaltung beider Sulfogruppen in 4.8-Diamino-1.5-dioxy-anthrachinon (S. 289) überführen (B. & Co., D. R. P. 96364). Benzylierung: B. & Co., D. R. P. 115857; C. 1900 II, 1190. Findet unter der Bezeichnung Alizarinsaphirol B als Farbstoff Verwendung (vgl. *Schultz*, Tab. No. 858).



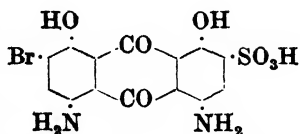
**4. Aminoderivate von Sulfonsäuren des 1.8-Dioxy-anthrachinons**  
 $C_{14}H_{10}O_4 = HO \cdot C_6H_3(CO) \cdot C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 458).

**4.5-Diamino-1.8-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2),**

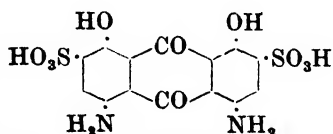
**4.5-Diamino-chryszazin-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_{10}O_4N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Durch Behandlung von 4.5-Diamino-chryszazin (S. 291) mit rauchender Schwefelsäure (20%  $SO_3$ ) bei 100–120° (BAYER & Co., D. R. P. 117893; C. 1901 I, 550). Aus 4.5-Dinitro-chryszazin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 360) oder aus 4.5-Diamino-chryszazin-disulfonsäure-(2.7) (S. 875) durch stark alkal. Reduktionsmittel (Schwefelalkalien) in der Wärme (B. & Co., D. R. P. 119228; C. 1901 I, 807). Man reduziert 20 kg 4.5-Dinitro-chryszazin-disulfonsäure-(2.7), suspendiert in 200 kg Salzsäure (15° B<sub>é</sub>), durch eine Lösung von 100 kg Zinnchlorür in 200 kg Salzsäure bei 90–100° und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge durch Luft (B. & Co., D. R. P. 108578; C. 1900 I, 1178) oder in Wasser durch Eisenchlorid (B. & Co., D. R. P. 110880; C. 1900 II, 546). Man reduziert 10 kg 4.5-Diamino-chryszazin-disulfonsäure-(2.7), gelöst in 1000 l heißem Wasser und 50 kg Eisessig, mit 10 kg Zinkstaub und oxydiert das so unter Abspaltung einer Sulfogruppe entstandene Leukoprodukt in Natronlauge mit Luft (B. & Co., D. R. P. 108578). Aus 4.5-Diamino-chryszazin-disulfonsäure-(2.7) durch Einw. von Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Substanzen (B. & Co., D. R. P. 190476; C. 1907 II, 2010). — Fast unlöslich in angesäuertem, schwer löslich in reinem Wasser; die Lösung in konz. Schwefelsäure ist gelb und wird auf Zusatz von Borsäure violettrot mit braunroter Fluoreszenz; löst sich in verd. Alkalien mit rein blauer Farbe (B. & Co., D. R. P. 117893).



**7-Brom-4.5-diamino-1.8-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2), 7-Brom-4.5-diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_9O_2N_2BrS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 7-Brom-4.5-dinitro-chrysazin-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 359) mit Zinnchlorür und Salzsäure oder mit Schwefelnatriumlösung bei 50–60° (BAYER & Co., D. R. P. 114200; *C.* 1900 II, 930). — Schwer löslich in kaltem, leicht in heißem Wasser; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe. — Die Alkalisalze sind leicht löslich in kaltem Wasser mit blauer Farbe.

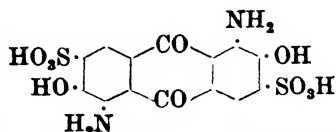


**4.5-Diamino-1.8-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7), 4.5-Diamino-chrysazin-disulfonsäure-(2.7)**  $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erwärmen von 4.5-Dinitro-chrysazin (Bd. VIII, S. 460) mit Natriumdisulfit- oder Natriumsulfitlösung (BAYER & Co., D. R. P. 103395; *C.* 1899 II, 549). Bei der Reduktion von 5 kg des Kaliumsalzes der 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 360), gelöst in 250 l Wasser, mit einer Lösung von 12 kg Zinnchlorür in 30 l Wasser und 30 l konz. Salzsäure (B. & Co., D. R. P. 100136; *C.* 1899 I, 655). Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Einw. von Schwefeläesquioxid (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 20% Anhydridgehalt) bei 50° bis 80°; man gießt die Schmelze in Wasser und salzt aus (B. & Co., D. R. P. 108362; *C.* 1900 I, 1181; vgl. auch B. & Co., D. R. P. 113724; *C.* 1900 II, 831). Aus 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Behandlung mit Schwefeläesquioxid (Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure von 30% Anhydridgehalt) in Gegenwart von Borsäure bei 30–50° und Eingießen der grünblauen Schmelze in Wasser (B. & Co., D. R. P. 115858; *C.* 1901 I, 923). Durch elektrolitische Reduktion der 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) in verd. Schwefelsäure bei 80–90° (B. & Co., D. R. P. 105501; *C.* 1900 I, 78). Man führt 4.5-Dinitro-chrysazin-disulfonsäure-(2.7) durch Behandlung mit Brom in 2.7-Dibrom-4.5-dinitro-chrysazin über, erhitzt dieses mit Natriumdisulfitlösung und erhitzt schließlich mit Natronlauge (B. & Co., D. R. P. 163647; *C.* 1905 II, 1762; vgl. B. & Co., D. R. P. 102532; *C.* 1899 I, 1232). — Nadeln. Ziemlich leicht löslich in reinem Wasser mit rein blauer Farbe; leicht löslich in konz. Salzsäure und Schwefelsäure mit gelber Farbe; die Lösung in Alkalien ist rein grünblau (B. & Co., D. R. P. 100136). — Bei der Einw. von Schwefelsäure in Gegenwart von Borsäure und reduzierend wirkenden Substanzen entsteht 4.5-Diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) (S. 874) (B. & Co., D. R. P. 190476; *C.* 1907 II, 2010). Gibt mit stark alkal. Reduktionsmitteln (Schwefelalkalien) in der Wärme 4.5-Diamino-chrysazin-sulfonsäure-(2) (B. & Co., D. R. P. 119228; *C.* 1901 I, 807). Benzylisierung: B. & Co., D. R. P. 115857; *C.* 1900 II, 1190.



**5. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2.6-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4$  =  $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 463).

**1.5-Diamino-2.6-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7), 1.5-Diamino-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7)**<sup>1)</sup>  $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Bei der Reduktion von 1.5-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) [Bd. XI, S. 360 noch als x.x-Dinitro-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.7) aufgeführt] in verd. Schwefelsäure mit Zinnchlorürlösung (Höchstes Farbw., D. R. P. 99611; *C.* 1899 I, 399). — Liefert bei der Oxydation mit Peroxyden, Ferrisalzen, Persulfaten usw. 1.2.5.6-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) [Bd. XI, S. 365 noch als 2.6.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) aufgeführt] (H. F., D. R. P. 104244; *C.* 1899 II, 923). — Saures Kaliumsalz. Rote Nadeln. Die rote Farbe der wäbr. Lösung schlägt durch Alkalizusatz in ein intensives Blaurot um; löst sich in konz. Schwefelsäure orangefarbig (H. F., D. R. P. 99611).



**6. Aminoderivat einer Sulfonsäure des 2.7-Dioxy-anthrachinons**  $C_{14}H_9O_4$  =  $HO \cdot C_6H_3(CO)_2C_6H_3 \cdot OH$  (Bd. VIII, S. 466).

**x.x-Diamino-2.7-dioxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?), x.x-Diamino-iso-anthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?)**  $C_{14}H_{10}O_4N_2S_2$  =  $(H_2N)_2C_{14}H_8O_4(OH)_2(SO_3H)_2$ . *B.* Durch Reduktion der x.x-Dinitro-isoanthraflavinsäure-disulfonsäure-(3.6) (?) (Bd. XI, S. 361) (Höchstes Farbw., D. R. P. 99612; *Frdl.* 5, 260). — Liefert bei der Oxydation mit Peroxyden, Ferrisalzen, Persulfaten usw. 2.7.x.x-Tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.6) (?)

<sup>1)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlussstermin der 4. Aufl. dieses Handbuchs [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von HELLER, MÜLLER, MERTZ, *Z. Ang.* 42 [1929], 173.



(Bd. XI, S. 366) (H. F., D. R. P. 104244; C. 1899 II, 923). — Kaliumsalz. Rote Kryställchen. Die rote Farbe der wäBr. Lösung schlägt auf Alkalizusatz in Blaurot um; löslich in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe (H. F., D. R. P. 99612),

**7. Aminoderivate von Sulfonsäuren von Dioxy-anthrachinonen  $C_{14}H_8O_4$  ungewisser Konstitution.**

**5-Amino-x.x-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2)**  $C_{14}H_8O_4NS = H_2N \cdot C_{14}H_4O_4(OH)_2 \cdot SO_3H$ . B. Das ätherartige Anhydrid (s. u.) und der Schwefelsäureester dieser Säure entstehen beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) (Bd. XI, S. 339) mit konz. Schwefelsäure auf  $200^\circ$ ; die freie 5-Amino-x.x-dioxy-anthrachinon-sulfonsäure-(2) gewinnt man durch Kochen ihres Anhydrides oder Schwefelsäureesters mit überschüssigen Basen (CLAUS, B. 15, 1521; CLAUS, ENGELSING, B. 16, 903; LIRSCHÜTZ, B. 17, 902). — Rostrotes krystallinisches Pulver mit grünlichem Metallreflex (aus Alkohol). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (CL.). Äußerst löslich in Wasser, ziemlich löslich in heißem Alkohol mit tieferer Farbe und daraus als Krystallmehl sich abscheidend (CL., E.). Die alkoh. Lösung fluoresciert und zeigt zwei charakteristische, breite Absorptionsbänder (L.). Unlöslich in Äther, Benzol usw. (CL., E.). Die Lösung in Alkalien ist blauviolett (L.). Die basischen Alkalisalze sind in Wasser löslich, die übrigen Salze unlöslich (CL.). Die neutralen Salze der Alkalien geben rote, die basischen (durch  $CO_2$  zerlegbaren) Salze blaue Lösungen (CL., E.).

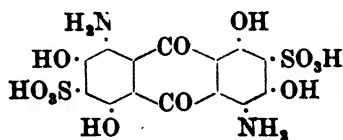
**Ätherartiges Anhydrid**  $C_{28}H_{16}O_{12}N_2S_2 = O[C_{14}H_4O_4(NH_2)(OH)(SO_3H)]_2$ . B. Beim Erhitzen von 5-Nitro-anthrachinon-sulfonsäure-(2) mit 3–5 Tln. (CLAUS, ENGELSING, B. 16, 903) konz. Schwefelsäure auf  $200^\circ$ ; man behandelt das Produkt wiederholt mit kleinen Mengen Alkohol, wobei zunächst nur der Schwefelsäureester ausgezogen wird (CLAUS, B. 15, 1522). — Dunkelvioletter Niederschlag (aus Wasser). Zersetzt sich oberhalb  $300^\circ$ , ohne zu schmelzen; ziemlich leicht löslich in Wasser, fast unlöslich in Alkohol, unlöslich in Äther, Chloroform, Benzol, Eisessig (CL.). Bildet mit Alkalien leicht lösliche Salze, mit Baryt ein ziemlich schwer lösliches Salz (CL.).

## 4. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen mit 6 Sauerstoffatomen.

### Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-oxo-Verbindungen $C_{14}H_8O_6$ .

**1. Aminoderivate einer Sulfonsäure des 1.3.5.7-Tetraoxy-anthrachinons**  $C_{14}H_8O_6 = (HO)_2C_6H_2(CO)_2C_6H_2(OH)_2$  (Bd. VIII, S. 551).

**4.8-Diamino-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6)**, **4.8-Diamino-anthrachryson-disulfonsäure-(2.6)**  $C_{14}H_{10}O_{12}N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Erwärmen einer Lösung von 1.5.9.10-Tetraoxo-4.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 344) in Schwefelsäure ( $66^\circ B_e$ ) mit Borsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 119756; C. 1901 I, 1027). Bei der Reduktion von 4.8-Dinitro-1.3.5.7-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6) (Bd. XI, S. 355) mit Zinnchlorür und Salzsäure (Höchstes Farb., D. R. P. 73684; *Frdl.* 3, 246; vgl. auch H. F., D. R. P. 75490; *Frdl.* 4, 337). Durch Eingießen einer Lösung von 2.6-Dioxy-4.8.9.10-tetraoxo-1.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 367) in konz. Schwefelsäure in schwefelige Säure enthaltendes Wasser oder in Natriumdisulfidlösung (B. & Co., D. R. P. 105567, 115002; C. 1900 I, 320; 1900 II, 1094). — Löst sich in konz. Schwefelsäure mit rein gelber Farbe, auf Zusatz von Borsäure violettblau mit charakteristischem Absorptionsspektrum; Lösung in Wasser violettblau, auf Zusatz von Natronlauge blau (B. & Co., D. R. P. 115002). — Bei der Oxydation mit Braunstein, Chromaten, Persulfaten, Ferrisalzen entsteht 1.2.4.5.6.8-Hexaoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(3.7) (Bd. XI, S. 366) (H. F., D. R. P. 104244; C. 1899 II, 923; vgl. auch H. F., D. R. P. 107238; C. 1900 I, 881); diese entsteht gleichfalls beim Erhitzen mit Alkalien (H. F., D. R. P. 75490; *Frdl.* 4, 337; STORMANN, C. 1908 II, 1130) oder durch anhaltendes Kochen mit Säuren oder Wasser (H. F., D. R. P. 104367; C. 1899 II, 924).

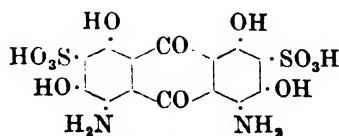


**4.8-Diamino-1(P).5(P)-dioxy-3(P).7(P)-dimethoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.6)**, **4.8-Diamino-anthrachryson-3(P).7(P)-dimethyläther-disulfonsäure-(2.6)**  $C_{16}H_{14}O_{12}N_2S_2 = HO_3S \cdot C_6(OH)(O \cdot CH_3)(NH_2)(CO)_2C_6(NH_2)(O \cdot CH_3)(OH) \cdot SO_3H$ . B. Man erhitzt Anthra-

chryson-3(?)·7(?)-dimethyläther (Bd. VIII, S. 552) mit der 10-fachen Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure (10%  $\text{SO}_3$ ) auf ca.  $100^\circ$ , läßt erkalten und versetzt dann unter Kühlung mit der berechneten Menge Salpetersäure in Form von Nitriersäure (Höchstes Farb., D. R. P. 139425; C. 1903 I, 746); die hierbei erhaltene Dinitro-anthrachryson-dimethyläther-disulfonsäure reduziert man durch Erwärmen in mineralaurer Lösung mit Zinnchlorür oder in verdünnter alkalischer Lösung mit Natriumsulfid (H. F., D. R. P. 145237; C. 1903 II, 1227). — Die Alkalisalze sind dunkelblau und krystallinisch; ihre blaue wäbr. Lösung wird durch Zusatz von Alkalihydroxyd grünstichiger; die Alkalisalze lösen sich in konz. Schwefelsäure mit orangegelber Farbe, die beim Verdünnen der Lösung mit Wasser in Blau übergeht (H. F., D. R. P. 145237).

2. *Aminoderivat einer Sulfonsäure des 1.3.6.8-Tetraoxy-anthrachinons*  
 $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_6 = (\text{HO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{CO})_2\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ .

4.5-Diamino-1.3.6.8-tetraoxy-anthrachinon-disulfonsäure-(2.7)  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_{12}\text{N}_2\text{S}_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 1.8.9.10-Tetraoxy-4.5-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(2.7) (Bd. XI, S. 344) beim Erwärmen mit Schwefelsäure (66% Bé) in Gegenwart von Borsäure auf dem Wasserbade (BAYER & Co., D. R. P. 119576; C. 1901 I, 1027). Durch Eintragen einer Lösung von 2.7-Dioxy-4.5.9.10-tetraoxy-1.8-diimino-anthracen-hexahydrid-(1.4.5.8.9.10)-disulfonsäure-(3.6) (Bd. XI, S. 367) in konz. Schwefelsäure in schweflige Säure enthaltendes Wasser oder in Natriumdisulfidlösung (BAYER & Co., D. R. P. 105567; C. 1900 I, 320).



## T. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Carbonsäuren.

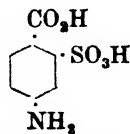
### 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren.

#### a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Monocarbonsäuren $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$ .

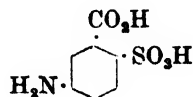
1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren der Benzoesäure*  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (Bd. IX, S. 92).

1. *Aminoderivate der Benzoesäure-o-sulfonsäure*  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{S} = \text{HO}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CO}_2\text{H}$  (Bd. XI, S. 369).

4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 4-Amino-2-sulfo-benzoesäure  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 4-Nitro-2-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 380) mit Schwefelammonium (HART, Am. 1, 351; HEDRICK, Am. 9, 411). Nach M. HOLLEMAN, R. 24, 198, 203 entsteht 4-Amino-2-sulfo-benzoesäure neben anderen Verbindungen, wenn man das Kaliumsalz der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit wäbr. Kaliumcyanidlösung unter Druck auf  $190-200^\circ$  erhitzt, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und im Vakuum eindampft. — Nadeln mit  $1\text{ H}_2\text{O}$  (M. Ho.). Sehr wenig löslich in kaltem Wasser, fast gar nicht in Alkohol und Äther (HA.). — Beim Behandeln des mit Wasser angerührten sauren Bariumsalzes mit nitrosen Gasen erhält man die entsprechende Diazosulfo-benzoesäure (Syst. No. 2202), die beim Kochen mit Wasser 2-Sulfo-4-oxy-benzoesäure (Bd. XI, S. 414) gibt (HE.). Versuche zur Alkylierung und zur Acylierung: HE. —  $\text{Ag}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NS}$ . Pulveriger Niederschlag. Unlöslich in Wasser (HE.). —  $\text{Ba}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NS})_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ . Säulen. Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol (HE.).  $\text{BaC}_6\text{H}_4\text{O}_3\text{NS} + \text{H}_2\text{O}$ . Nadeln. Schwer löslich in Wasser (HA.).

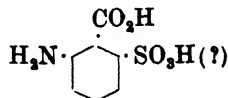


5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2), 5-Amino-2-sulfo-benzoesäure  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VAN DOBBSSEN, R. 29 [1910], 389. — B. Beim Erhitzen von 3-Amino-benzoesäure (S. 383) oder von N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin



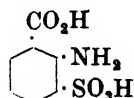
(S. 405) mit rauchender Schwefelsäure auf 170° neben der als Hauptprodukt entstehenden 3-Amino-4-sulfo-benzoesäure (S. 880), die auf Grund der größeren Löslichkeit ihres Bariumsalzes von der isomeren Säure getrennt werden kann (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 244). — Vierseitige Blättchen mit 1 H<sub>2</sub>O. In heißem Wasser ziemlich leicht löslich (G.). — BaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>6</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O. Sechseckige Tafeln oder Prismen. Schwer löslich in Wasser (G.).

**6-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(2)(P), 6-Amino-2-sulfo-benzoesäure(P), Anthranilsäure-sulfonsäure-(6)(P)<sup>1)</sup>, 6-Sulfo-anthranilsäure(P)<sup>1)</sup>** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Entsteht neben anderen Verbindungen, wenn man das Kaliumsalz der 3-Nitrobenzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit einer wäßr. Kaliumcyanidlösung unter Druck auf 190—200° erhitzt, dann mit überschüssiger Salzsäure versetzt und im Vakuum eindampft (M. HOLLEMAN, *R.* 24, 198, 203). — Nadeln mit 2 H<sub>2</sub>O. Schwer löslich in kaltem Wasser. Die verd. Lösung zeigt eine blaue Fluoreszenz.

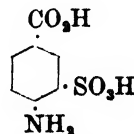


**2. Aminoderivate der Benzoesäure-m-sulfonsäure** C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>5</sub>S = HO<sub>3</sub>S · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · CO<sub>2</sub>H (Bd. XI, S. 384).

**2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 2-Amino-3-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(3)<sup>1)</sup>, 3-Sulfo-anthranilsäure<sup>1)2)</sup>** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Bei der Oxydation von Chinolin-sulfonsäure-(8) (Syst. No. 3378) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung, neben Chinolinsäure (Syst. No. 3279) (ZÜRCHER, *B.* 21, 181). — Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser. — Liefert beim Erhitzen mit Kalk Anilin und 2-Amino-phenol. — Ag<sub>2</sub>C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS. Krystalle.

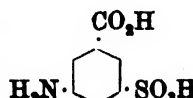


**4-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 4-Amino-3-sulfo-benzoesäure** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Aus 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388) und alkoh. Ammoniak bei 3-stdg. Erhitzen im Einschlußrohr auf 160—180° (P. FISCHER, *B.* 24, 3801). — Nadelchen (aus Wasser). — BaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS + 2 H<sub>2</sub>O. Krystalle.

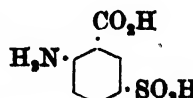


**4 - Anilino - benzoesäure - sulfonsäure - (3), 4 - Anilino - 3 - sulfo - benzoesäure, Diphenylamin-carbonsäure-(4)-sulfonsäure-(2)** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NS = HO<sub>3</sub>S · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · (NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · CO<sub>2</sub>H. B. Beim Kochen des Anilinsalzes der 4-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388), gelöst in Glycerin, mit Anilin (P. FISCHER, *B.* 24, 3802). — Blättchen. — BaC<sub>13</sub>H<sub>9</sub>O<sub>5</sub>NS + 3½ H<sub>2</sub>O. Leicht löslich in Wasser. — Anilinsalz C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N + C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NS. Krystalldrüsen.

**5-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-Amino-3-sulfo-benzoesäure** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Bei anhaltendem Digerieren von 5-Nitro-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 389) mit wäßr. Schwefelammonium (LIMPRICHT, USLAR, *A.* 106, 29). — Nadeln. Löslich in heißem Wasser, weniger in Alkohol, fast gar nicht in Äther (L.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (L.). Reagiert stark sauer (L.). Verbindet sich mit Basen, aber nicht mit Säuren (L.). — Verwendung zur Darstellung von Azofarbstoffen: BAYER & Co., D. R. P. 62932; *Frdl.* 3, 623.



**6-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-Amino-3-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(5)<sup>1)</sup>, 5-Sulfo-anthranilsäure<sup>1)</sup>** C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS, s. nebenstehende Formel. B. Aus 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388) und alkoh. Ammoniak bei 160—180° (P. FISCHER, *B.* 24, 3804). — Krystallinisch. — BaC<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O<sub>5</sub>NS + 2½ H<sub>2</sub>O. Krystalle.



**6 - Anilino - benzoesäure - sulfonsäure - (3), 6 - Anilino - 3 - sulfo - benzoesäure, Diphenylamin-carbonsäure - (2) - sulfonsäure - (4)** C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>5</sub>NS = HO<sub>3</sub>S · C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> · (NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) · CO<sub>2</sub>H. B. Beim Kochen von 6-Brom-3-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 388), gelöst in Glycerin, mit Anilin (P. FISCHER, *B.* 24, 3805). — Nadelchen (aus Wasser). Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; leicht löslich in Wasser (P. F.). — Gibt mit konz. Schwefelsäure Acridon-

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

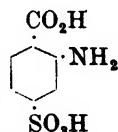
<sup>2)</sup> So formuliert auf Grund der nach dem Literatur-Schlußtermin der 4. Aufl. dieses Handbuches [1. I. 1910] erschienenen Arbeit von SUCHARDA, *C.* 1927 I, 3005.

sulfonsäure-(2) (Syst. No. 3381) (SCHÖFF, *B.* 25, 1980). —  $\text{BaC}_{13}\text{H}_9\text{O}_5\text{NS} + 5 \text{H}_2\text{O}$ . Blätter (P. F.). — Anilinsalz  $\text{C}_6\text{H}_7\text{N} + \text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$ . Blättchen (aus Wasser) (P. F.).

6-[Carboxymethyl-amino]-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 6-[Carboxymethyl-amino]-3-sulfo-benzoesäure, Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(4)  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{NS} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Durch Oxydation von (nitrosierter) 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(4) (S. 726) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* 34, 1862). — Die Alkalisalze zeigen in wäßr. Lösung eine blau-violette Fluoreszenz. Durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid + Natriumacetat auf das entwässerte Kaliumsalz und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Alkalilauge entsteht Indigo-disulfonsäure-(5.5') (Indigocarmin, Syst. No. 3707). —  $\text{NaC}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{NS} + 3 \text{ oder } 4 \text{H}_2\text{O} - \text{KC}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{NS}$ .

3. *Aminoderivate der Benzoesäure-p-sulfonsäure*  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$  (Bd. XI, S. 389).

2-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure, Anthranilsäure-sulfonsäure-(4)<sup>1)</sup>, 4-Sulfo-anthranilsäure<sup>1)</sup>  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{NS}$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Behandeln des Kaliumsalzes der 2-Nitro-4-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 391) mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 353) oder mit Zinnchlorür und Salzsäure (M. HOLLEMAN, *R.* 24, 208). Neben anderen Verbindungen durch Erhitzen des Kaliumsalzes der 3-Nitro-benzol-sulfonsäure-(1) (Bd. XI, S. 68) mit wäßr. Kaliumcyanidlösung unter Druck auf 190–200°, Übersättigen mit Salzsäure und Eindampfen im Vakuum (M. Ho., *R.* 24, 198, 202). Aus 2-Nitro-toluol-sulfonsäure-(4) (Bd. XI, S. 110) in heißer wäßriger Lösung beim Behandeln mit heißer Natronlauge (KALLE & Co., D. R. P. 138188; *C.* 1903 I, 371). — Krystalle mit 1  $\text{H}_2\text{O}$  (M. Ho.). Zersetzt sich beim Erhitzen auf dem Platinblech, ohne zu schmelzen (M. Ho.). Ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, weniger in kaltem, fast unlöslich in Äther und Chloroform (HA.). Verdünnte Lösungen der Säure und des Bariumsalzes fluorescieren blau (HA.; M. Ho.; K. & Co.). — 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure gibt in wäßr. Lösung mit Natriumamalgam Anthranilsäure (K. & Co., D. R. P. 129165; *C.* 1902 I, 1138); diese entsteht auch bei der Elektrolyse der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure in neutraler oder schwach saurer Lösung (K. & Co., D. R. P. 146716; *C.* 1903 II, 1226). Läßt sich in eine Diazoverbindung überführen, die zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendbar ist (K. & Co., D. R. P. 138188; Höchster Farb., D. R. P. 150125; *C.* 1904 I, 1044; vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 28).

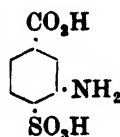


2-[Carboxymethyl-amino]-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 2-[Carboxymethyl-amino]-4-sulfo-benzoesäure, Phenylglycin-carbonsäure-(2)-sulfonsäure-(5)  $\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_5\text{NS} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Bei der Oxydation von (nitrosierter) 2-Methyl-phenylglycin-sulfonsäure-(5) (S. 730) mit Kaliumpermanganat in alkal. Lösung (VORLÄNDER, SCHUBART, *B.* 34, 1862). Aus 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure beim Erhitzen mit Chloressigsäure in Gegenwart von Soda (KALLE & Co., D. R. P. 143141; *C.* 1903 II, 272). Man setzt 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure mit Formaldehyd und Blausäure um und verseift das Reaktionsprodukt mit Natronlauge (K. & Co., D. R. P. 143141). — Krystalle. Die wäßr. Lösung zeigt eine grünstichig blaue Fluoreszenz (K. & Co., D. R. P. 143141). 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure gibt bei der elektrolytischen Reduktion in alkal. Lösung Phenylglycin-carbonsäure (S. 348) (K. & Co., D. R. P. 147228; *C.* 1903 II, 1485). Läßt sich durch Schmelzen mit Alkali unter Luftabschluß bei 220–230° und nachfolgende Oxydation an der Luft in Indigo-disulfonsäure-(6.6') (Syst. No. 3707) überführen; wird die Schmelze bei 310–340° ausgeführt, so entsteht Indigo (Syst. No. 3599) (K. & Co., D. R. P. 143141). Auch durch Verschmelzen von 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure mit Natriumamid bei etwa 220° und Einleiten von Luft in die in Eiswasser eingetragene Schmelze entsteht Indigo (KALLE & Co., D. R. P. 154524; *C.* 1904 II, 968). Durch Einw. von siedendem Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das entwässerte Kaliumsalz der 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure und Behandeln des Reaktionsproduktes mit verd. Alkalilauge entsteht Indigo-disulfonsäure-(6.6') (V., SCH.). —  $\text{KC}_9\text{H}_8\text{O}_7\text{NS} + 2 \text{H}_2\text{O}$  (V., SCH.).

x-Nitro-2-amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), x-Nitro-2-amino-4-sulfo-benzoesäure, x-Nitro-anthranilsäure-sulfonsäure-(4), x-Nitro-4-sulfo-anthranilsäure  $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2\text{S} = \text{HO}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)(\text{NH}_2) \cdot \text{CO}_2\text{H}$ . B. Beim Nitrieren von 2-Amino-4-sulfo-benzoesäure in konzentrierter schwefelsaurer Lösung mit Kaliumnitrat bei höchstens 20° (KALLE & Co., D. R. P. 152953; *C.* 1904 II, 273). — Gelbes krystallinisches Pulver. — Läßt sich diazotieren; die Diazolösung gibt mit  $\beta$ -Naphthol einen zur Farblackdarstellung geeigneten Monoazofarbstoff.

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Anthranilsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 310.

**3-Amino-benzoesäure-sulfonsäure-(4), 3-Amino-4-sulfo-benzoesäure**  $C_7H_7O_3NS$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Neben der 5-Amino-2-sulfo-benzoesäure (S. 877) aus 3-Amino-benzoesäure (S. 383) oder N.N'-Bis-[3-carboxy-phenyl]-guanidin (S. 405) beim Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure auf 170° (GRIESS, *J. pr.* [2] 5, 244). Entsteht auch bei der Reduktion von 3-Nitro-4-sulfo-benzoesäure (Bd. XI, S. 392) mit Schwefelammonium (HART, *Am.* 1, 347). — Sechseckige Blättchen (G.). Verkohlt beim Erhitzen, ohne zu schmelzen (G.; H.). Schwer löslich in kochendem Wasser, fast unlöslich in Alkohol, Äther (G.), sowie in Schwefelkohlenstoff (H.). Die wäßr. Lösung der Säure fluoresciert nicht; die Lösung des Bariumsalzes fluoresciert aber blau (H.). — Wird beim Erwärmen mit starker Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefelsäure nitriert (G.). —  $BaC_7H_5O_3NS + 3H_2O$ . Nadeln oder Säulen (G.).



#### 4. Aminoderivat einer Benzoessäure-sulfonsäure mit unbekannter Stellung der Sulfogruppe.

**5-Chlor-2-amino-benzoesäure-sulfonsäure-(x), 5-Chlor-2-(amino-x-sulfo-benzoesäure**  $C_7H_5O_3NCIS = HO_2S \cdot C_6H_4Cl(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus 5-Chlor-2-amino-benzoesäure (S. 365) und starker Schwefelsäure (CUNZE, HÜBNER, *A.* 135, 113). —  $BaC_7H_4O_3NCIS$ . Warzen.

#### 2. Aminoderivat einer Sulfonsäure der Phenylessigsäure $C_8H_8O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 431).

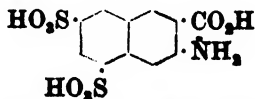
**$\alpha$ -Amino-phenylessigsäure-sulfonsäure-(3)**  $C_8H_7O_3NS = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Aus inakt.  $\alpha$ -Amino-phenylessigsäure (S. 460) und kristallisierter rauchender Schwefelsäure bei 120° (PLÖCHL, LÖB, *B.* 18, 1182). — Nadeln. Ist, einmal ausgeschieden, schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem Wasser, unlöslich in Alkohol und Äther. — Liefert beim Schmelzen mit Kali 3-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 134).

#### 3. Aminoderivat einer Sulfonsäure der $\beta$ -Phenyl-propionsäure $C_9H_{10}O_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (Bd. IX, S. 508).

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[4-sulfo-phenyl]-propionsäure,  $\beta$ -[4-Sulfo-phenyl]-alanin**  $C_9H_{11}O_3NS = HO_2S \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . *B.* Beim Eintragen von 25 g kristallisierter rauchender Schwefelsäure in eine Lösung von 20 g inakt.  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -phenyl-propionsäure (S. 498) in 30 g konz. Schwefelsäure; man erwärmt 1 Stde. auf dem Wasserbade, verdünnt dann mit 1 l Wasser und neutralisiert mit Bleicarbonat (ERLENMEYER, LIPP, *A.* 219, 209). — Prismen mit 1  $H_2O$ . Ziemlich löslich in Wasser, sehr schwer in siedendem Alkohol, unlöslich in Äther. — Liefert beim Schmelzen mit Kali 4-Oxy-benzoesäure (Bd. X, S. 149). —  $Ba(C_9H_{10}O_3NS)_2 + 4H_2O$ . Prismen. Leicht löslich in Wasser.

#### b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Monocarbonsäure $C_nH_{2n-14}O_2$ .

**3-Amino-naphthoesäure-(2)-disulfonsäure-(5.7), 3-Amino-5.7-disulfo-naphthoesäure-(2)**  $C_{11}H_7O_5NS_2$ , s. nebenstehende Formel. *B.* Beim Erhitzen von 1 Tl. eines Monoalkalisalzes der 5.7-Disulfo-3-oxynaphthoesäure-(2) (Bd. XI, S. 418) mit 2 Tln. konzentriertem wäßrigem Ammoniak auf 240—280° unter Druck (SCHMID, *B.* 26, 1120; *Ges. f. chem. Ind., D. R. P.* 69740; *Frdl.* 3, 507). — Nadelchen. Leicht löslich in Wasser. Löslich in wäßr. Alkalien mit gelbgrüner Fluorescenz. — Gibt beim Schmelzen mit Natriumhydroxyd bei 200—240° 3-Amino-7-sulfo-5-oxy-naphthoesäure-(2) (S. 882).



#### 2. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Dicarbonsäure.

**3-Amino-phthalsäure-sulfonsäure-(x), 3-Amino-x-sulfo-phthalsäure**  $C_8H_7O_4NS = HO_2S \cdot C_6H_4(NH_2)(CO_2H)_2$ . *B.* Durch Kochen der Lösung der 3-Nitro-phthalsäure (Bd. IX, S. 823) in Soda mit Ammoniumdisulfidlösung und Erhitzen der erhaltenen Lösung mit verd. Schwefelsäure oder mit Salzsäure zum Sieden (WALTER, *D. R. P.* 109487; *C.* 1900 II, 408). — Löslich in Wasser und Alkohol. Sehr leicht löslich in Sodalösung mit gelber Farbe und grüner Fluorescenz. Unlöslich in Benzol.

## U. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren.

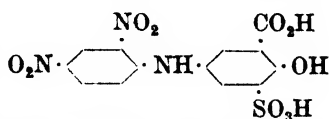
### Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren mit 3 Sauerstoffatomen.

#### a) Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_nH_{2n-8}O_3$ .

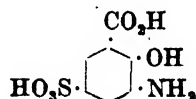
##### 1. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Oxy-carbonsäuren $C_7H_6O_3$ .

1. *Aminoderivate von Sulfonsäuren der 2-Oxy-benzoesäure*  $C_7H_6O_3 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 43).

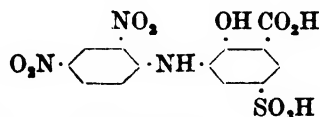
5-[2,4-Dinitro-anilino]-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(3), 5-[2,4-Dinitro-anilino]-3-sulfo-salicylsäure<sup>1)</sup>, 2',4'-Dinitro-4-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(5)  $C_{13}H_8O_{10}N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Beim Kochen der (nicht näher beschriebenen) 5-Amino-3-sulfo-salicylsäure mit 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol in alkoh. Lösung bei Gegenwart von Natriumacetat (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; C. 1902 I, 792). — Orangegelbe Krystallmasse. Leicht löslich in Alkohol, Wasser und Sodalösung. — Liefert beim Schmelzen mit Schwefel und Schwefelalkalien einen blauen Schwefelfarbstoff. — Natriumsalz. Gelbe Nadeln.



3-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 3-Amino-salicylsäure-sulfonsäure-(5)<sup>1)</sup>, 3-Amino-5-sulfo-salicylsäure<sup>1)</sup>  $C_7H_6O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Nitro-5-sulfo-salicylsäure (Bd. XI, S. 413) durch Reduktion (BAYER & Co., D. R. P. 60494, 63274; Frdl. 3, 613, 617). — Verlauf der Leitfähigkeit während der Neutralisation („Leitfähigkeitstiteration“) als Maß der Acidität: THIEL, ROEMER, Ph. Ch. 63, 747. — Liefert eine Diazoverbindung, die zur Herstellung von Azofarbstoffen verwendbar ist; vgl. darüber BAYER & Co., D. R. P. 60440, 60494, 60500, 62132, 63274; Frdl. 3, 608, 610, 613, 617; Höchster Farb., D. R. P. 158148; C. 1905 I, 706.



3-[2,4-Dinitro-anilino]-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(5), 3-[2,4-Dinitro-anilino]-5-sulfo-salicylsäure<sup>1)</sup>, 2',4'-Dinitro-2-oxy-diphenylamin-carbonsäure-(3)-sulfonsäure-(5)  $C_{13}H_8O_{10}N_2S$ , s. nebenstehende Formel. B. Aus 3-Amino-5-sulfo-salicylsäure und 4-Chlor-1,3-dinitro-benzol (Chem. Fabr. HEYDEN, D. R. P. 129684; C. 1902 I, 792). — Gelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser, Alkohol und Sodalösung. — Gibt mit Schwefel und Schwefelalkalien einen dunkelgrünen Schwefelfarbstoff.



3-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x), 3-Amino-x-sulfo-salicylsäure<sup>1)</sup>  $C_7H_6O_6NS = HO_3S \cdot C_6H_4(OH)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus 3-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 114) beim Kochen mit Natriumdisulfit (TURNER, D. R. P. 123115; C. 1901 II, 716). — Braungelbes Pulver, leicht löslich in Wasser. — Gibt mit Chromsäure eine gelbbraune Färbung. Die Diazoverbindung ist leicht löslich in Wasser.

5-Amino-2-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x) von Turner, 5-Amino-x-sulfo-salicylsäure von Turner  $C_7H_6O_6NS = HO_3S \cdot C_6H_4(OH)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Aus 5-Nitro-salicylsäure (Bd. X, S. 116) beim Kochen mit Natriumdisulfit (TURNER, D. R. P. 123115; C. 1901 II, 716; vgl. indessen LEFETIT, LEVI, G. 41 I [1911], 681, 682). — Graues Pulver. Mäßig löslich in Wasser, leicht löslich in Alkalien (T.). — Gibt mit Chromsäure eine rotbraune Färbung. Die Diazoverbindung ist nur schwer löslich in Wasser (T.).

<sup>1)</sup> Besifferung der vom Namen „Salicylsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. Bd. X, S. 43.



**5-Amino-3-oxy-benzoesäure-sulfonsäure-(x)** von Mandt, **5-Amino-x-sulfo-salicylsäure** von Mandt  $C_7H_7O_6NS = HO_2S \cdot C_6H_4(OH)(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Beim Erhitzen von 5-Amino-salicylsäure (S. 579) mit rauchender Schwefelsäure (MANDT, B. 10, 1702). — Nadeln mit  $3 H_2O$ . —  $Ca(C_7H_7O_6NS)_2 + 5 H_2O$ . Warzen.

**2. Aminoderivat einer Sulfonsäure der 3-Oxy-benzoesäure**  $C_7H_7O_6 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 134).

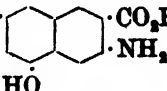
**4-Amino-3-oxy-benzoesäuremethylester-sulfonsäure-(x)**, **4-Amino-x-sulfo-3-oxy-benzoesäure-methylester**  $C_8H_9O_6NS = HO_2S \cdot C_6H_4(NH_2)(OH) \cdot CO_2 \cdot CH_3$ . B. Aus 4-Amino-3-oxy-benzoesäure-methylester (S. 589) und rauchender Schwefelsäure (JACOB, C. 1900 II, 878). — Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, löslich in Alkohol. F: 208—209° (Zers.). —  $NaC_8H_9O_6NS + 1 H_2O$ . Prismen. Löslich in 30 Tln. kaltem Wasser. Leicht löslich in heißem Wasser, löslich in Alkohol. —  $Cu(C_8H_9O_6NS)_2 + 3 H_2O$ . —  $Ca(C_8H_9O_6NS)_2 + \frac{1}{2} H_2O$ . Schwer löslich in kaltem Wasser und 90% igem Alkohol, leicht in heißem Wasser und heißem Alkohol. —  $Ba(C_8H_9O_6NS)_2 + 3 H_2O$ . Nadelchen. Leicht löslich in Wasser, schwer in Alkohol. —  $Zn(C_8H_9O_6NS)_2 + H_2O$ . Nadelchen. Löslich in Wasser und Alkohol.

**2. Aminoderivate einer Sulfonsäure der  $\beta$ -[4-Oxy-phenyl]-propionsäure**  $C_9H_{10}O_5 = HO \cdot C_6H_4 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CO_2H$  (Bd. X, S. 244).

**$\alpha$ -Amino- $\beta$ -[3(P)-sulfo-4-oxy-phenyl]-propionsäure**, **Tyrosin-sulfonsäure-(3P)**  $C_9H_{11}O_6NS = HO_2S \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von 1 Tl. l-Tyrosin (S. 605) mit 4—5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (STAEDELER, A. 116, 91). — Stärkemehlartiges Pulver; enthält Krystallwasser und ist in Wasser und Alkohol leichter löslich als die wasserfreie Verbindung. Scheidet sich aus einer heißen, konzentrierten, wäßrigen Lösung beim Erkalten in wasserfreien kristallinen Krusten ab, die sich äußerst schwer in kaltem Wasser und Alkohol lösen. Aus der Lösung der wasserhaltigen Säure wird durch konz. Salzsäure die wasserfreie Säure in Prismen oder Tafeln ausgeschieden. Die wäßr. Lösung der Säure gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. — Die Salze sind sämtlich amorph und meist leicht löslich in Wasser. —  $NH_4C_9H_{11}O_6NS + H_2O$ . —  $Ca(C_9H_{11}O_6NS)_2 + 5 H_2O$ . —  $Ba(C_9H_{11}O_6NS)_2 + 4 H_2O$ . Gummiähnliche Masse.

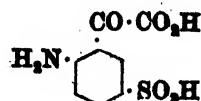
**$\alpha$ -Methylamino- $\beta$ -[3(P)-sulfo-4-oxy-phenyl]-propionsäure**, **N-Methyl-tyrosin-sulfonsäure-(3P)**, **Ratanhinsulfonsäure**  $C_{10}H_{13}O_6NS = HO_2S \cdot C_6H_4(OH) \cdot CH_2 \cdot CH(NH \cdot CH_3) \cdot CO_2H$ . B. Durch Erwärmen von 1 Tl. N-Methyl-l-tyrosin (Ratanhin, S. 612) mit 5 Tln. konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade (RUGE, J. pr. [1] 96, 112; J. 1862, 495). — Quadratische Tafeln mit  $1 H_2O$  (aus Alkohol). Verliert das Krystallwasser bei 100°. Gibt mit Eisenchlorid eine violette Färbung. —  $Ba(C_{10}H_{13}O_6NS)_2 + 5 H_2O$ . Amorph. —  $BaC_{10}H_{13}O_6NS + 2 \frac{1}{2} H_2O$ . Nadeln. Leicht löslich in heißem Wasser.

### b) Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxy-carbonsäure $C_n H_{2n-14} O_5$ .

**3-Amino-5-oxy-naphtoesäure-(2)-sulfonsäure-(7)**,  $HO_2S \cdot$    $\cdot CO_2H$   
**3-Amino-7-sulfo-5-oxy-naphtoesäure-(2)**  $C_{11}H_9O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. B. Bei 1—2-stdg. Erhitzen von 1 Tl. 3-Amino-5,7-disulfo-naphtoesäure-(2) (S. 880) mit 2 Tln. Ätznatron auf 200—240° (SCHMID, B. 26, 1121; Ges. f. chem. Ind., D. R. P. 69740; Frdl. 3, 507). — Prismen. Sehr schwer löslich in Wasser (SCH.; G. f. ch. I.). Die Alkalisalze sind leicht löslich in Wasser mit dunkelgrüner Fluorescenz (G. f. ch. I.). — Läßt sich diazotieren (SCH.; G. f. ch. I.); die Diazoverbindung gibt beim Verkothen mit verd. Schwefelsäure 7-Sulfo-3,5-dioxy-naphtoesäure-(2) (Bd. XI, S. 419) (SCH.).

## V. Aminoderivat einer Sulfonsäure einer Oxo-carbonsäure.

**6-Amino-benzoylameisensäure-sulfonsäure-(3)**, **6-Amino-3-sulfo-phenylglyoxylsäure**, **Isatinsäure-sulfonsäure-(5)**<sup>1)</sup>, **5-Sulfo-isatinsäure**<sup>1)</sup>  $C_8H_7O_6NS$ , s. nebenstehende Formel. Zur Konstitution vgl. VORLÄNDER, SCHUBART, B. 34, 1860. — B. Man oxydiert Indigo-



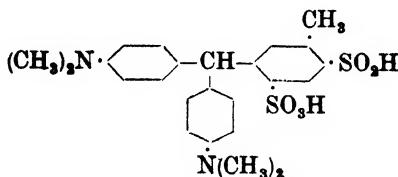
<sup>1)</sup> Bezifferung der vom Namen „Isatinsäure“ abgeleiteten Namen in diesem Handbuch s. S. 646.

disulfonsäure-(5.5') mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Isatin-sulfonsäure-(5) (Syst. No. 3381) und erwärmt diese mit überschüssigem Alkali (G. SCHLIEPER, A. SCHLIEPER, A. 120, 12). — Die Salze sind hellcitronengelb gefärbt; sie werden nicht durch Essigsäure zerlegt; Mineralsäuren bewirken sofortige Umwandlung in Isatin-sulfonsäure-(5) (G. SCH., A. SCH.). —  $K_2C_8H_5O_6NS + H_2O$ . Wachsgelbe Prismen. Leicht löslich in Wasser (G. SCH., A. SCH.). —  $Ag_2C_8H_5O_6NS + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Bläßgelbe Nadeln. Schwer löslich in Wasser (G. SCH., A. SCH.). —  $BaC_8H_5O_6NS + 3H_2O$ . Citronengelbe Nadeln. Leicht löslich in kochendem Wasser, unlöslich in Alkohol (G. SCH., A. SCH.). —  $PbC_8H_5O_6NS + 1\frac{1}{2}H_2O$ . Dunkelgelbe Nadeln. Leicht löslich in Wasser (G. SCH., A. SCH.).

## W. Aminoderivate von Sulfonsäuren der Sulfinsäuren.

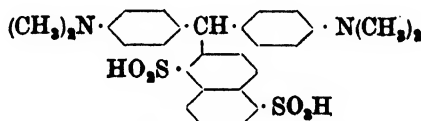
### 4'.4''-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfinsäure-(4)-sulfonsäure-(6)

$C_{24}H_{28}O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert 4-Amino-4'.4''-bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylmethan-sulfonsäure-(6) (S. 776) in verd. Schwefelsäure und sättigt die Diazoniumsalzlösung mit Schwefeldioxyd in der Kälte unter Zugabe von Kupferpulver (BAYER & Co., D. R. P. 97106; *Frdd.* 5, 200; *C.* 1898 II, 567). — Gibt bei der Oxydation mit Braunstein in essigsaurer-schwefelsaurer Lösung bei 50° 4'.4''-Bis-dimethylamino-3-methyl-triphenylcarbinol-disulfonsäure-(4.6) (S. 857). — Natriumsalz. Farblose Blättchen (aus Alkohol).



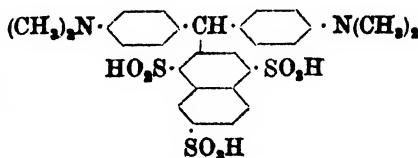
### 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-sulfonsäure-(5)

$C_{27}H_{28}O_2N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert 1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfonsäure-(5) (S. 778) in schwefelsaurer Lösung unter Kühlung und leitet schweflige Säure unter Zusatz von Kupferpulver oder von Cuprosulfid bei ca. 0° in die Diazoniumsalzlösung (BAYER & Co., D. R. P. 97286, 100702; *Frdd.* 5, 44, 203; *C.* 1898 II, 567; 1899 I, 765). — Farblose Krystalle. Sehr wenig löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln; leicht löslich in Alkalihydroxyden und Alkalicarbonaten; leicht löslich in heißer verdünnter Schwefelsäure (B. & Co., D. R. P. 100702). — Geht beim Behandeln mit Kaliumpermanganatlösung in die entsprechende — nicht näher beschriebene — Disulfonsäure über, die bei der Oxydation mit Bleidioxyd den Farbstoff „Neupatentblau“ (vgl. *Schultz*, *Tab.* No. 563) liefert (B. & Co., D. R. P. 97286). — Dinatriumsalz. Blättchen (aus heißem Alkohol) (B. & Co., D. R. P. 100702).



### 2-[4.4'-Bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-sulfinsäure-(1)-disulfonsäure-(4.7)

$C_{27}H_{28}O_4N_2S_2$ , s. nebenstehende Formel. B. Man diazotiert 1-Amino-2-[4.4'-bis-dimethylamino-benzhydryl]-naphthalin-disulfonsäure-(4.7) (S. 799) in schwefelsaurer Lösung und behandelt die Diazoniumsalzlösung mit schwefliger Säure und Kupferpulver bei 0° (BAYER & Co., D. R. P. 97286; *Frdd.* 5, 203; *C.* 1898 II, 567). — Farblose Krystalle. — Gibt bei der Oxydation mit Natriumhypochloritlösung die entsprechende Trisulfonsäure, die sich durch Oxydation mit Bleidioxyd in einen grünblauen Säurefarbstoff überführen läßt.



# Register für den vierzehnten Band.

*Vorbemerkungen s. Bd. I, S. 939, 941.*

## A.

- Acet- s. auch Aceto- und Acetyl-.
- Acetamino-acetophenon 42, 45, 48.
- acetophenonoxim 43, 46.
- acetophenonoximacetat 43.
- acetoxyacetyltoluol 238.
- acetyltoluol 64.
- acetylxylo 67.
- Acetaminoanilino-benzol-sulfonsäure 715.
- dimethylcyclohexanon 6.
- naphthalinsulfonsäure 763.
- phenyllessigsäurenitril 474.
- Acetaminoanthrachinon 180, 193.
- Acetaminobenzal-aceton 72.
- acetophenon 115, 116.
- acetylhydrazin 26.
- bisacetaminophenylsulfid 40.
- Acetamino-benzaldehyd 26, 29, 38.
- benzaldehydacetylhydrazon 26.
- benzaldehydbisacetaminophenylmercaptal 40.
- benzaldoxim 26, 29, 38.
- benzaldoximacetat 26.
- benzaldoximmethyläther 26.
- benzamid 339, 396.
- benzoesäure 339, 396, 432.
- Acetaminobenzoesäure-äthylester 339, 432.
- anilid 339.
- benzalhydrazid 339.
- methoxyallylphenylester 339, 396, 432.
- methoxyphenylester 432.
- methylamid 339.
- methylester 338.
- naphthylester 432.
- Acetaminobenzol-sulfonsäure 691, 702.
- sulfonsäureamid 682; s. auch 702.
- Acetaminobenzolthiosulfonsäureacetaminophenylester 711.
- Acetamino-benzonitril 339, 396, 433.
- benzophenon 77, 83.
- benzophenonoxim 77.
- benzophenonoximacetat 78.
- Acetaminobenzoyl-brenztraubensäure 669.
- oxyacetyltoluol 238.
- pseudocumol 112.
- Acetamino-benzylcyanid 457.
- brompropionylpseudo-cumol 69.
- brompropionyltoluole 67.
- brompropionylxylo 68.
- campher 13.
- carboxyphenylarsenoxyd 383.
- chalkon 115, 116.
- chinon 137.
- cinnamaleessigsäure 533.
- cuminsäure 513.
- cyanstillben 546.
- Acetaminodimethyl-benzonitril 510.
- cyclohexandion 130.
- cyclohexanon 5.
- dihydroresorcin 130.
- Acetamino-diphenylamin-sulfonsäure 715.
- diphenylsulfoncarbonsäure 579.
- hemipinsäure 644.
- hydrozimtsäure 492, 493.
- isophthalsäure 555.
- isopropenylbenzoesäure 528.
- isopropylbenzoesäure 513.
- isopropylphenylpropionsäure 517.
- mandelsäure 600.
- mesitylensäurenitril 510.
- Acetaminomethyl-acetophenon 64.
- anthrachinon 222.
- benzoesäure 480, 482, 485.
- benzophenon 105, 106, 107.
- Acetaminomethyl-phenylglyoxylsäure 655.
- zimaldehyd 73.
- Acetamino-naphthalinsulfonsäure 743, 746, 754, 757.
- naphthalinsulfonsäureamid 758, 760, 766; s. auch 743, 747.
- naphthochinon 155, 158, 159, 167, 172.
- naphthochinonoxim 157, 158, 159, 160, 167.
- naphthochinonsulfonsäure 863.
- naphthoesäure 534, 535, 536.
- naphthoesäurenitril 533.
- naphtholdisulfonsäure 842.
- naphtholsulfonsäure 825.
- Acetamino-nitrophenylzimtsäurenitril 545.
- oxyisopropylbenzoesäure 628.
- phenacylacetat 236.
- phenacylalkohol 236.
- phenacylbenzoat 236.
- phenetolsulfonsäure 808.
- phenolsulfonsäure 808.
- Acetaminophenyl-bernsteinsäure 561.
- essigsäure 456, 457.
- glutarsäuredimethylester 562.
- glyoxylsäure 649.
- naphthylaminsulfonsäure 763.
- oxysulfonaphthylharnstoff 826.
- propiolsäureäthylester 532.
- propionsäure 492, 493.
- ureidonaphtholsulfonsäure 826.
- Acetamino-phthalsäurediäthylester 554.
- phthalsäuredimethylester 553, 554.
- propiophenon 59.
- salicylsäure 583.
- salicylsäuremethylester 583.

- Acetamino-stilbencarbon-  
säurenitril 546.  
— stilbensulfonsäureamid  
772.  
— styrylacrylsäure 533.  
Acetaminoterephthal-methyl-  
estersäure 559.  
— säure 559.  
— säuredimethylester 559.  
— säuremethylester 559.  
Acetamino-tetrahydronaph-  
thoesäure 530.  
— toluylsäure 480, 482, 485.  
— trimethylbenzophenon  
112.  
— vanillin 252.  
— veratrumsäure 635.  
— xylolsulfonsäure 734, 736,  
737.  
— zimtsäure 522.  
— zimtsäureäthylester 523.  
— zimtsäurenitril 519.  
Acetessigsäure-äthylester-  
carboxyanil 410.  
— carboxyanilid 355, 410,  
435.  
— carboxyanilidcarboxyanil  
436.  
— nitrilcarboxyanil 410, 435.  
Aceto- s. auch Acet- und  
Acetyl-.
- Acetoacetyl-aminobenzoe-  
säure 355, 410, 435.  
— anthranilsäure 355.  
Acetonnitroaminobenzoyl-  
hydrazon 416, 439.  
Acetophenonaminobenzoyl-  
hydrazon 323.  
Acetopropionylaminobenzoe-  
säure 436.  
Acetoxy-acetaminoceto-  
phenon 236.  
— acetaminomethylaceto-  
phenon 238.  
— acetylaminobenzoesäure  
406.  
— aminocetophenon 236.  
— aminonaphthalinsulfon-  
säure 846.  
— benzalaminophenylpro-  
pionsäure 623.  
— diacetylaminoanthra-  
chinon 276.  
— diacetylaminobenzalaceto-  
phenon 243.  
— diacetylaminochalkon 243.  
— methoxybenzalaminoc-  
methoxyphenylpropion-  
säure 637.  
— propionylaminobenzoe-  
säure 409.  
— triacetaminoisophthal-  
säure 640.  
Acetyl- s. auch Acet- und  
Aceto-.
- Acetylacetoncampherylimid  
13.  
Acetyläthylamino-benzoe-  
säure 433.  
— methylbenzoesäure 480.  
— toluylsäure 480.  
Acetylamino- s. Acetamino-.
- Acetylanilino-acetophenon 54.  
— benzalcampheranil 75.  
— benzolsulfonsäure 703.  
— desoxybenzoin 104.  
— dimethylcyclohexenon 5.  
— dimethylcyclohexenonanil  
5.  
— dimethylcyclohexenon-  
semicarbazon 5.  
— essigsäure 44.  
— naphthochinon 48.  
— naphthoesäure 535.  
— propiophenon 61.  
Acetylanilin-sulfonsäure 691,  
702.  
— sulfonsäureamid 682; s.  
auch 702.  
— thiosulfonsäureacetaminoc-  
phenylester 711.  
Acetylanthranilsäure 337.  
Acetylanthranilsäure-äthyl-  
ester 339.  
— amid 339.  
— anilid 339.  
— benzalhydrazid 339.  
— methoxyallylphenylester  
339.  
— methylamid 339.  
— methylester 338.  
— nitril 339.  
Acetylanthranoylanthranil-  
säure 359.  
— säureamid 360.  
Acetyl bromamino-aceto-  
phenon 48.  
— benzophenon 78, 85.  
— propiophenon 60.  
Acetylchloramino-aceto-  
phenon 48.  
— benzophenon 78, 84.  
— methylbenzophenon 106.  
— propiophenon 60.  
Acetylchloranilinoaceto-  
phenon 54.  
— chlornaphthylaminsulfon-  
säure 750.  
— desylaminobenzoesäure  
340.  
— dibenzalacetophenonamin  
109.  
— dibromoxybenzylamino-  
benzoesäure 340, 396,  
433.  
— diphenylaminsulfonsäure  
703.  
— isatinsäure 649.  
Acetylmethylaminocanthra-  
chinon 181.
- Acetylmethylamino-anthra-  
chinonsulfonsäure 864.  
— benzoesäure 339.  
— benzolsulfonsäureamid  
683.  
— campher 13.  
— toluolsulfonsäure 729.  
Acetyl-naphthionsäure 743.  
— naphthylamin 75.  
— naphthylaminsulfonsäure  
743, 746, 754, 757.  
— naphthylaminsulfonsäure-  
amid 758, 760, 766; s.  
auch 743, 747.  
— naphthylendiaminsulfon-  
säure 755, 768.  
— nitrobenzylaminobenzoe-  
säure 396.  
— nitronaphthylaminsulfon-  
säure 744.  
Acetyloxy- s. Acetoxy-.
- Acetyl-phenetidinoaceto-  
phenon 54.  
— phenylglycin 44.  
Acetylphenylglycin-äthyl-  
estercarbonsäure 353.  
— carbonsäure 352.  
— carbonsäureäthylester 353.  
— carbonsäurediäthylester  
353.  
— carbonsäuredimethylester  
353.  
— dicarbonsäure 556.  
— nitrilcarbonsäuremethyl-  
ester 353.  
Acetylphenyl-malonamid-  
säureäthylester 44.  
— oxamidsäureäthylester  
44.  
— urethan 44.  
Acetyl-pinennitrolamin 10.  
— sulfanilsäure 702.  
Acetyltoluidino-acetophenon  
54.  
— anthrachinon 181.  
— desoxybenzoin 104.  
— dimethylcyclohexenon 5.  
— dimethylcyclohexenon-  
semicarbazon 5.  
— methylencampher 20.  
Acetyltolylcamphoformen-  
amin 20.  
Adrenalon 254.  
Äthoxylamino-acetophenon  
44.  
— benzaldehyd 26.  
— benzamid 343, 399.  
— benzoesäure 343, 398.  
— benzoesäureanilid 399.  
— benzonitril 400.  
— benzophenon 84.  
— phthalsäuredimethylester  
554.  
— salicylsäure 583.

- Äthoxalyl-anthranilsäure 343.  
 — anthranilsäureamid 343.  
 Äthoxyacetamino-acetophenon 235.  
 — benzoessäure 583.  
 — benzolsulfonsäure 808.  
 — cuminsäure 514.  
 — isopropylbenzoessäure 514.  
 Äthoxyamino-acetophenon 235.  
 — anthrachinon 276.  
 — benzaldehyd 234.  
 — benzoessäure 593.  
 — benzolsulfonsäure 807, 813.  
 — naphthalinsulfonsäure 848, 849.  
 — phenyltartronsäure 645.  
 Äthoxyanilino-chinonanil 249.  
 — methoxyphenylcyclohexanon 239.  
 — methylchinonanil 253.  
 — toluchinonanil 253.  
 Äthoxy-benzalaminoäthylzimtsäureäthylester 530.  
 — benzalaminomethylzimtsäureäthylester 526.  
 — benzidinsulfonsäure 853.  
 — bisdimethylaminotriphenylcarbinolcarbonsäure-dimethylamid 638.  
 — bisdimethylaminotriphenylmethancarbon-säure 633.  
 — carbäthoxyaminobenzoesäure 597.  
 — carboxyphenylurethan 597.  
 — diäthylaminobenzophenon 240.  
 — diaminodiphenylsulfonsäure 853.  
 — diaminomethyl-diphenylsulfonsäure 854.  
 — dimethylaminobenzophenon 240.  
 — dimethylaminodimethylaminobenzoyltriphenylcarbinol 281.  
 — diphenylaminocarbonsäure 332.  
 — methylbenzidinsulfonsäure 854.  
 Äthoxyphenyl-aminophenylacrylsäure 632.  
 — cyanazomethindimethylaminophenyl 652.  
 — iminodimethylamino-phenylessigsäurenitril 652.  
 — naphthylaminsulfonsäure 752, 762.  
 Äthylacetylaminobenzoesäure 433.  
 — methylbenzoessäure 480.  
 — toluylsäure 480.  
 Äthylamino-acetophenon 42.  
 — acetylbrenzcatechin 254.  
 — alizarin 287.  
 — anilinsonaphthalinsulfonsäure 756.  
 — anthrachinonsulfonsäure 867.  
 — anthrapurpurin 296.  
 — benzalamin 24.  
 — benzalaminobenzolsulfonsäure 706.  
 — benzalanilinsulfonsäure 706.  
 — benzaldehyd 36.  
 — benzaldehyddimethylaminoanil 36.  
 — benzaldoxim 36.  
 — benzalsulfanilsäure 706.  
 — benzoessäure 326, 393, 429.  
 — benzolsulfonsäure 690, 699.  
 — carvenonoxim 7.  
 — chinonoxim 132.  
 — dimethylcyclohexanon 4.  
 — dimethylcyclohexanonäthylimid 4.  
 — flavopurpurin 295.  
 — menthenon, Oxim des 7.  
 Äthylaminomethyl-benzaldehyd 57.  
 — benzaldoxim 58.  
 — benzoessäure 480, 482.  
 — benzylaminobenzolsulfonsäure 705.  
 — benzylanilinsulfonsäure 705.  
 — benzylsulfanilsäure 705.  
 — chinonoxim 151.  
 — phenylglyoxylsäure 656.  
 Äthylamino-naphthalindisulfonsäure 783, 789.  
 — naphthalinsulfonsäure 749, 753, 757, 764.  
 — naphthochinon 162.  
 — naphtholdisulfonsäure 842, 844.  
 — naphtholsulfonsäure 824, 830.  
 — phenylglyoxylsäure 648, 652.  
 — phenyltartronsäure 642.  
 — thioformylauramin 95.  
 — toluidinonaphthalinsulfonsäure 756.  
 — toluolsulfonsäure 721.  
 — toluylaldehyd 57.  
 — toluylaldoxim 58.  
 — toluylsäure 480, 482.  
 — zimtsäure 518.  
 Äthylanilino-acetophenon 52.  
 — benzaldehyd 37.  
 — methylenecampher 20.  
 — naphthochinon 156, 165.  
 — phenyläthylketon 67.  
 — phenylcyclohexanon 75.  
 Äthylanilino-phenylessigsäureäthylester 466.  
 — phenylessigsäureamid 466.  
 — toluolsulfonsäure 731.  
 Äthyl-anilinsulfonsäure 690, 699.  
 — anthranilsäure 326.  
 — auramin 93.  
 Äthylbenzylamino-anthrachinon 193.  
 — benzaldehyd 38.  
 — benzolsulfonsäure 691, 711.  
 — benzophenoncarbonsäure 662.  
 — benzoylbenzoessäure 662.  
 — diphenylmethancarbon-säure 541.  
 — methylenecampher 20.  
 Äthyl-benzylanilinsulfonsäure 691, 711.  
 — benzylcamphoformenamin 20.  
 — biscoxyphenylisoharnstoff 347.  
 — bisdimethylaminophenylmethylen-thioharnstoff 95.  
 — bisoxysulfonaphthylguanidin 828.  
 — carbäthoxyaminobenzoesäure 435.  
 — carboxyanilinoäthylketon 335.  
 Äthylcarboxyphenyl-glycin 352.  
 — harnstoff 403.  
 — isoharnstoff 403.  
 — thioharnstoff 405.  
 — urethan 435.  
 Äthyl-chloracetylaminobenzoesäure 433.  
 — dinitrocyanphenylnitr-amin 383.  
 Äthylen-bisäthylaminobenzoesäureäthylester 410.  
 — bisaminobenzoesäure 355, 410.  
 — bisaminonaphtholsulfonsäure 828.  
 — bisaminophenylglyoxylsäure 653.  
 — bisaminophenyltartronsäure 642.  
 — dianthranilsäure 355.  
 Äthyl-formylaminobenzoesäure 337.  
 — formylanthranilsäure 337.  
 — glycyllaminobenzoesäuremethylester 358, 410, 436.  
 — glycyllaminosalicylsäuremethylester 586.  
 — glycyllanthranilsäuremethylester 358.  
 Äthylidenaminobenzoesäure 333, 394.

- Äthyliden-anthranilsäure 333.  
 — bisaminobenzoessäureamid 394.  
 — bisaminobenzoessäuremethylester 333.  
 — dianthranilsäuredimethylester 333.  
 Äthyl-isatinsäure 643.  
 — naphthylaminsulfonsäure 783, 789.  
 — naphthylaminsulfonsäure 749, 753, 757, 764.  
 Äthylnitrosamino-benzoessäure 364, 411, 437.  
 — hydrozimtsäure 490.  
 — methylbenzoessäure 481, 482.  
 — phenylpropionsäure 490.  
 — toluylsäure 481, 482.  
 — zimtsäure 519.  
 Äthylphenacylanilin 52.  
 Äthylphenyl-benzylaminsulfonsäure 731.  
 — camphorformenamin 20.  
 — glycin-carbonsäure 352.  
 — naphthylendiaminsulfonsäure 756.  
 — phenacylamin 52.  
 Äthyl-sulfanilsäure 699.  
 — sulfobenzylanilin 731.  
 — sulfobenzylanilinsulfonsäure 731.  
 — sulfophenylbenzylaminsulfonsäure 731.  
 — thioureidobenzoessäure 405.  
 — toluidinophenylcyclohexanon-carbonsäureäthylester 660.  
 — tolylnaphthylendiaminsulfonsäure 756.  
 — ureidobenzoessäure 403.  
 — ureidophenyl-essigsäure 471.  
 — violett 98.  
 Alanyl-aminomethyleyclohexanon-carbonsäure 304.  
 — glycyltyrosin 617.  
 — phenylalanin 504.  
 — tyrosin 618.  
 Aldehydo- s. Formyl-.  
 Algol-blau 3 R 291.  
 — bordeaux 271.  
 — gelb 3 G 181; R 207; WG 181.  
 — orange 193.  
 — rosa 270.  
 — rot R extra 275.  
 — scharlach 270.  
 Alizarin-amid 267, 275.  
 — cyaningrün 725.  
 — direktgrün 722.  
 — direktviolett 721.  
 — granat 286.  
 — irisol 724.  
 — reinblau 725.  
 Alizarinsaphirol B 874; SE 873.  
 Allyl-aminobenzoessäure 327.  
 — aminothioformylauramin 95.  
 — anthranilsäure 327.  
 — bisdimethylaminophenylmethylenthioharnstoff 95.  
 — carboxyphenylthioharnstoff 405.  
 — oxycarboxyphenylthioharnstoff 578.  
 Allylthioureido-benzoessäure 405.  
 — salicylsäure 578.  
 — zimtsäure 519.  
 Amido-G-Säure 784.  
 Amido-R-Säure 792.  
 Aminoacetamino-benzoessäure 448, 449.  
 — diphenylaminsulfonsäure 716.  
 — naphthalinsulfonsäure 755, 768.  
 — naphthochinon 260.  
 — phenolsulfonsäure 812, 817.  
 — salicylsäure 587.  
 Amino-acetonphenanthron 226.  
 — acetophenon 41, 45, 46, 49.  
 — acetophenon-carbonsäureamid 655.  
 — acetophenonoxim 42, 47, 50.  
 — acetoveratron 254.  
 — acetoxyacetylxytol 238.  
 Aminoacetyl-benzamid 655.  
 — benzoylacrylsäurenitril 670.  
 — brenzocatechin 253.  
 — brenzocatechindimethyläther 254.  
 — cumol, Oxim des 68.  
 — diphenylmethan 109.  
 — naphthol 239.  
 — resorcin 253.  
 — toluol 64.  
 — xytol 67.  
 Aminoäthoxyphenylzimtsäure 632.  
 Aminoäthyl-acetylaminophenolsulfonsäure 812.  
 — benzoessäure 508, 509.  
 — benzolsulfonsäure 734.  
 — benzylaminoäthylsulfobenzylaminotriphenylmethansulfonsäure 774.  
 — carboxyphenylharnstoff 403.  
 Aminoäthyliden-acetophenon 73.  
 — benzoylpropionsäureäthylester 660.  
 Aminoäthyliden-campher 21.  
 Amino-äthylureidobenzoessäure 403.  
 — alizarin 285, 286.  
 — alizarinmethyläther 287.  
 — alizarinsulfonsäure 872, 873.  
 Aminoamino-benzalacetophenon 117.  
 — benzaminotoluol 322.  
 — methylbenzalacetophenon 175.  
 — methylchalon 175.  
 — phenyl-naphthalinsulfonsäure 772.  
 — phenylpropionsäure 507.  
 — phenylzimtsäurenitril 545, 546.  
 Aminoanilino-anthrachinon 198.  
 — benzoessäure 449, 451.  
 — benzolsulfonsäure 713, 717; s. auch Aminodiphenylaminsulfonsäure.  
 — chinon 138.  
 — dimethylcyclohexanon 6.  
 — dimethylcyclohexanon-aminoanil 6.  
 — methylcyclohexanon 4.  
 — naphthalindisulfonsäure 785.  
 — naphthalinsulfonsäure 755, 756, 763.  
 — naphthochinon 168.  
 — naphthoesäure 535.  
 — sulfanilinobenzolsulfonsäure 719.  
 Amino-anisidinbenzolsulfonsäure 714, 715.  
 — anisolsulfonsäure 807, 813, 814.  
 — anissäure 593.  
 — anissäureäthylester 594.  
 — anissäuremethylester 594.  
 — anthrachinon 177, 191.  
 — anthrachinonsulfonsäure 863, 864, 866, 867, 868.  
 — anthrachinontricarbonsäure 673.  
 Aminoanthrachinonyl-aminoanthrachinonylamin 201.  
 — aminotoluolsulfonsäure 722.  
 — mercaptan 272.  
 Amino-anthrachinonylrhodanid 272.  
 — anthragallol 294.  
 — anthranol 114.  
 — anthrapurpurin 295, 296.  
 — anthron 114.  
 — atropasäure 524.  
 — aurin 279.  
 Aminobenzal-aceton 72.  
 — acetophenon 115, 116.  
 — acetylhydrazin 24.



- Aminobenzal-acetylpropion-  
 säureäthylester 660.  
 — äthylamin 24.  
 Aminobenzalamino-benzal-  
 dehydäthylimid 27.  
 — benzaldehydmethylimid  
 27.  
 — benzoessäure 357.  
 — benzolsulfonsäure 705.  
 Aminobenzal-anilin 24, 30.  
 — anilinsulfonsäure 705.  
 — anthranilsäure 357.  
 — bisaminophenylsulfid 40.  
 — buttersäure 529.  
 — campher 75.  
 Aminobenzaldehyd 21, 28, 29.  
 Aminobenzaldehyd-acetyl-  
 hydrazon 24.  
 — äthylimid 24.  
 — anil 24, 30.  
 — bisaminophenylmercaptal  
 40.  
 — dimethylacetal 23.  
 — dimethylaminoanil 31.  
 — methylimid 24.  
 — sulfonsäure 860, 861.  
 — tolylimid 30.  
 Amino-benzaldimethylamino-  
 benzalaceton 119.  
 — benzaldoxim 24, 28, 31.  
 — benzaldoximmethyläther  
 24.  
 Aminobenzal-indandion 226.  
 — malonsäure 564.  
 — methylamin 24.  
 — propionsäure 525, 526.  
 — sulfanilsäure 705.  
 — toluidin 30.  
 Amino-benzamid 320, 390,  
 425.  
 — benzamidin 391.  
 — benzamidoxim 322, 391,  
 426.  
 Aminobenzamino-acetal 321.  
 — anthrachinon 201, 207.  
 — benzamid 411.  
 — benzoessäure 358.  
 — benzolsulfonsäure 715.  
 — essigsäure 390.  
 — naphtholsulfonsäure 828,  
 831.  
 — salicylsäure 587.  
 Amino-benzanthron 123.  
 — benzazid 391.  
 — benzhydrazid 323, 391.  
 — benzhydroxamsäure 322.  
 — benzoessäure 310, 383, 418.  
 Aminobenzoessäure-acetyl-  
 amid 321.  
 — äthylamid 320.  
 — äthylester 319, 389, 422.  
 — aminoäthylester 423.  
 — aminoanilid 321, 390.  
 — aminomethylanilid 322.  
 — amyloester 319, 389, 423.  
 Aminobenzoessäure-anhydrid  
 389.  
 — anilid 320, 390, 425.  
 — benzalhydrazid 323, 391.  
 — bisdiäthylaminoisopropyl-  
 ester 424.  
 — bisdimethylaminoisopro-  
 pylester 424.  
 — chloräthylester 389, 423.  
 — chlorisopropylester 423.  
 Aminobenzoessäurediäthyl-  
 amino-äthylester 320,  
 389, 424.  
 — isopropylester 424.  
 — methyldiäthylcarbinester  
 424.  
 — trimethylcarbinester 424.  
 Aminobenzoessäure-diamino-  
 anilid 390, 425.  
 — dichlorisopropylester 423.  
 — diisoamylaminoäthylester  
 424.  
 — diisobutylaminoäthylester  
 424.  
 — diisopropylaminoäthyl-  
 ester 424.  
 — dimethylaminoäthylester  
 424.  
 — diphenylamidin 425.  
 — isoamylester 319.  
 — isobutylester 319.  
 — isopropylester 423.  
 — methoxyallylphenylester  
 319, 389, 423.  
 — methoxyphenylester 423.  
 Aminobenzoessäuremethyl-  
 amid 320.  
 — anilid 321.  
 — diäthylaminomethyläthyl-  
 carbinester 424.  
 — ester 317, 389, 422.  
 Aminobenzoessäure-naphthyl-  
 ester 423.  
 — oxyphenylester 319.  
 — phenylester 319.  
 — phosphinsäuretriäthylester  
 411, 437.  
 — phosphinsäuretrimethyl-  
 ester 411, 437.  
 — propylester 423.  
 — sulfonsäure 877, 878, 879,  
 880.  
 — toluidid 321.  
 — xylidid 321.  
 Aminobenzoid 388.  
 Aminobenzol-disulfonsäure  
 778, 779, 780.  
 — sulfinsäure 678.  
 — sulfonsäure 681, 688, 695.  
 — sulfonylaminonaphthol-  
 sulfonsäure 828, 832.  
 — thiosulfonsäure 695.  
 Amino-benzonitril 322, 391,  
 425.  
 — benzophenon 76, 81.  
 Aminobenzophenon-carbon-  
 säure 661, 667.  
 — oxim 77, 82.  
 Aminobenzoyl- s. auch An-  
 thranoyl-  
 Aminobenzoyl-äthylendicar-  
 bonsäure 671.  
 — ameissensäure 648, 650, 651.  
 — ameissensäuresulfonsäure  
 882.  
 — anthranilsäure 358.  
 — benzoessäure 661, 667.  
 — carbinol 236.  
 — chloridoxychlorphosphin  
 411, 437.  
 — essigsäureäthylester 653.  
 — glyoxylsäure 669.  
 — harnstoff 390.  
 — hydrazin 323, 391.  
 — hydroxylamin 322.  
 — oxyacetylxylo 238.  
 — oxydimethylaminoisobut-  
 tersäureäthylester 425.  
 — phenylendiamin 321, 390.  
 — propionsäure 656.  
 — pseudocumol 112.  
 Aminobenzyl-aceton 66.  
 — aminobenzolsulfonsäure  
 705.  
 — aminophenylessigsäure  
 469.  
 — anilinsulfonsäure 705.  
 — cyanid 456, 457.  
 — desoxybenzoin 125.  
 — isobuttersäure 515.  
 — malonsäure 561.  
 — sulfanilsäure 705.  
 — sulfonsäure 732, 733.  
 — valeriansäure 517.  
 Aminobis-äthylsulfondiphe-  
 nylmethan 81.  
 — diäthylaminotriphenyl-  
 methansulfonsäure 774.  
 Aminobisdimethylamino-  
 benzhydriynaphthalindi-  
 sulfonsäure 799.  
 — benzhydriynaphthalinsul-  
 fonsäure 778.  
 — benzophenon 101, 102.  
 — diphenylessigsäure 540.  
 — methyltriphenylmethan-  
 sulfonsäure 776.  
 — trimethyltriphenylmethan-  
 sulfonsäure 777.  
 — triphenylmethansulfon-  
 säure 773, 774.  
 Amino-bromphenylzimtsäure  
 545.  
 — butyrophenon 65.  
 — campher 10, 17.  
 — campheroxim 11.  
 — campherlyglykolsäure 674.  
 — campholsäure 308.  
 — caprophenon 69.  
 — carbonsäuren 299.

Aminocarboxy-methylamino-  
benzolsulfonsäure 712.  
— phenylcyclopropandicar-  
bonsäure 575.  
— phenyloxamidsäure 454.  
— phenylzimtsäure 574.  
Amino-carvenonoxim 6.  
— chalkon 115, 116.  
Aminochinon-imid 134.  
— imidoxim 135.  
— imidoxyanil 13.  
— oxim 131, 134.  
Amino-chloracetylpseudo-  
cumol 68.  
— chloracetyltoluol 63, 64.  
— chloracetylxylo 67.  
— chromotropsäure 859.  
— chryszindimethyläther  
291.  
— chrysochinon 228.  
— chrysophansäure 278.  
— cinnamalelessigsäure 532.  
— cinnamalelessigsäuremethyl-  
ester 532.  
— cinnamalmalonsäure 565.  
— cumarsäure 627.  
— cuminsäure 513.  
Aminocyan-benzylalkohol  
604.  
— cyclopentencarbonsäure-  
äthylester 552.  
— methylenbenzoylacetone  
670.  
— phenol 594.  
— stilben 546.  
— stilbenocarbonsäure 574.  
Aminocyclo-geraniolancarbonsäure-  
äthylester 308.  
— heptancarbonsäure 302.  
— hexancarbonsäure 299,  
301.  
— heptylessigsäure 302.  
— pentendicarbonsäureäthyl-  
esternitril 552.  
Aminocyclohexylsulfonsäure 738.  
Aminoderivate der  
Dicarbonsäuren  
 $C_nH_{2n-4}O_4$  550.  
 $C_nH_{2n-6}O_4$  552.  
 $C_nH_{2n-10}O_4$  552.  
 $C_nH_{2n-12}O_4$  563.  
 $C_nH_{2n-14}O_4$  565.  
 $C_nH_{2n-16}O_4$  566.  
 $C_nH_{2n-18}O_4$  566.  
 $C_nH_{2n-20}O_4$  573.  
 $C_nH_{2n-30}O_4$  575.  
— Dioxoverbindungen  
 $C_nH_{2n-4}O_2$  130.  
 $C_nH_{2n-6}O_2$  130.  
 $C_nH_{2n-8}O_2$  131.  
 $C_nH_{2n-10}O_2$  154.  
 $C_nH_{2n-12}O_2$  155.  
 $C_nH_{2n-14}O_2$  155.  
 $C_nH_{2n-16}O_2$  174.  
 $C_nH_{2n-18}O_2$  174.

Aminoderivate der  
Dioxoverbindungen  
 $C_nH_{2n-20}O_2$  176.  
 $C_nH_{2n-22}O_2$  226.  
 $C_nH_{2n-24}O_2$  227.  
 $C_nH_{2n-26}O_2$  228.  
 $C_nH_{2n-28}O_2$  230.  
 $C_nH_{2n-30}O_2$  230.  
 $C_nH_{2n-34}O_2$  230.  
 $C_nH_{2n-36}O_2$  231.  
 $C_nH_{2n-40}O_2$  231.  
— Disulfonsäuren  
 $C_nH_{2n-6}O_6S_2$  778.  
 $C_nH_{2n-12}O_6S_2$  783.  
 $C_nH_{2n-14}O_6S_2$  794.  
 $C_nH_{2n-16}O_6S_2$  798.  
 $C_nH_{2n-22}O_6S_2$  798.  
 $C_nH_{2n-26}O_6S_2$  799.  
 $C_nH_{2n-28}O_6S_2$  799.  
 $C_nH_{2n-32}O_6S_2$  799.  
— Monocarbonsäuren  
 $C_nH_{2n-2}O_2$  299.  
 $C_nH_{2n-4}O_2$  309.  
 $C_nH_{2n-8}O_2$  310.  
 $C_nH_{2n-10}O_2$  517.  
 $C_nH_{2n-12}O_2$  531.  
 $C_nH_{2n-14}O_2$  533.  
 $C_nH_{2n-16}O_2$  539.  
 $C_nH_{2n-18}O_2$  544.  
 $C_nH_{2n-20}O_2$  547.  
 $C_nH_{2n-22}O_2$  548.  
 $C_nH_{2n-24}O_2$  548.  
— Monooxoverbindungen  
 $C_nH_{2n-2}O$  1.  
 $C_nH_{2n-4}O$  4.  
 $C_nH_{2n-6}O$  18.  
 $C_nH_{2n-8}O$  21.  
 $C_nH_{2n-10}O$  70.  
 $C_nH_{2n-12}O$  74.  
 $C_nH_{2n-14}O$  75.  
 $C_nH_{2n-16}O$  76.  
 $C_nH_{2n-18}O$  113.  
 $C_nH_{2n-20}O$  119.  
 $C_nH_{2n-22}O$  120.  
 $C_nH_{2n-24}O$  123.  
 $C_nH_{2n-26}O$  127.  
 $C_nH_{2n-28}O$  128.  
 $C_nH_{2n-30}O$  128.  
 $C_nH_{2n-32}O$  128.  
 $C_nH_{2n-34}O$  129.  
 $C_nH_{2n-36}O$  130.  
— Monosulfinsäuren 678.  
— Monosulfonsäuren  
 $C_nH_{2n-6}O_3S$  681.  
 $C_nH_{2n-8}O_3S$  738.  
 $C_nH_{2n-12}O_3S$  738.  
 $C_nH_{2n-14}O_3S$  770.  
 $C_nH_{2n-16}O_3S$  772.  
 $C_nH_{2n-20}O_3S$  772.  
 $C_nH_{2n-22}O_3S$  773.  
 $C_nH_{2n-28}O_3S$  778.  
— Oxocarbonsäuren  
 $C_nH_{2n-8}O_3$  646.  
 $C_nH_{2n-10}O_3$  648.  
 $C_nH_{2n-12}O_3$  659.

Aminoderivate der  
Oxocarbonsäuren  
 $C_nH_{2n-12}O_4$  669.  
 $C_nH_{2n-12}O_5$  671.  
 $C_nH_{2n-12}O_6$  672.  
 $C_nH_{2n-14}O_3$  660.  
 $C_nH_{2n-18}O_3$  661.  
 $C_nH_{2n-18}O_6$  673.  
 $C_nH_{2n-20}O_5$  671.  
 $C_nH_{2n-22}O_6$  673.  
 $C_nH_{2n-26}O_3$  669.  
 $C_nH_{2n-26}O_6$  673.  
— Oxocarbonsäuren mit 8  
und 10 O-Atomen 673.  
— Oxyocarbonsäuren  
 $C_nH_{2n-8}O_3$  577.  
 $C_nH_{2n-8}O_4$  634.  
 $C_nH_{2n-8}O_5$  639.  
 $C_nH_{2n-10}O_3$  626.  
 $C_nH_{2n-10}O_5$  640.  
 $C_nH_{2n-10}O_6$  644.  
 $C_nH_{2n-12}O_3$  628.  
 $C_nH_{2n-14}O_3$  628.  
 $C_nH_{2n-14}O_5$  642.  
 $C_nH_{2n-16}O_3$  630.  
 $C_nH_{2n-18}O_3$  631.  
 $C_nH_{2n-18}O_4$  637.  
 $C_nH_{2n-18}O_5$  643.  
 $C_nH_{2n-24}O_3$  633.  
 $C_nH_{2n-24}O_4$  638.  
— Oxyocarbonsäuren mit 7  
und 10 O-Atomen 645  
und 646.  
— Oxyoxocarbonsäuren  
 $C_nH_{2n-10}O_4$  674.  
 $C_nH_{2n-10}O_5$  677.  
 $C_nH_{2n-18}O_4$  675.  
 $C_nH_{2n-24}O_4$  676.  
 $C_nH_{2n-24}O_5$  677.  
— Oxyoxoverbindungen  
 $C_nH_{2n-2}O_2$  233.  
 $C_nH_{2n-8}O_2$  234.  
 $C_nH_{2n-8}O_3$  247.  
 $C_nH_{2n-8}O_4$  282.  
 $C_nH_{2n-10}O_3$  257.  
 $C_nH_{2n-10}O_4$  283.  
 $C_nH_{2n-12}O_3$  258.  
 $C_nH_{2n-14}O_2$  239.  
 $C_nH_{2n-14}O_3$  258.  
 $C_nH_{2n-14}O_4$  283.  
 $C_nH_{2n-16}O_2$  239.  
 $C_nH_{2n-16}O_3$  265.  
 $C_nH_{2n-16}O_4$  283.  
 $C_nH_{2n-18}O_2$  242.  
 $C_nH_{2n-18}O_3$  266.  
 $C_nH_{2n-18}O_4$  284.  
 $C_nH_{2n-20}O_3$  266.  
 $C_nH_{2n-20}O_4$  285.  
 $C_nH_{2n-20}O_5$  294.  
 $C_nH_{2n-20}O_6$  297.  
 $C_nH_{2n-22}O_2$  243.  
 $C_nH_{2n-24}O_2$  244.  
 $C_nH_{2n-24}O_3$  279.  
 $C_nH_{2n-24}O_5$  297.  
 $C_nH_{2n-26}O_2$  244.

- Aminoderivate der Oxyoxoverbindungen**  
 $C_nH_{2n-26}O_3$  279.  
 $C_nH_{2n-26}O_4$  293.  
 $C_nH_{2n-30}O_3$  281.  
 $C_nH_{2n-30}O_4$  294.  
 $C_nH_{2n-32}O_2$  244.  
 $C_nH_{2n-32}O_3$  281.  
 $C_nH_{2n-36}O_6$  298.
- Sulfonsäuren der Carbon-säuren 877.
  - Sulfonsäuren der Oxocarbonsäuren 882.
  - Sulfonsäuren der Oxoverbindungen 860.
  - Sulfonsäuren der Oxycarbonsäuren 881.
  - Sulfonsäuren der Oxyoxoverbindungen 869.
  - Sulfonsäuren der Oxyverbindungen 806.
  - Sulfonsäuren der Sulfin-säuren 883.
  - Tetracarbonsäuren 575.
  - Tetraoxoverbindungen 232.
  - Tetrasulfonsäuren  
 $C_nH_{2n-12}O_{12}S_4$  803.  
 $C_nH_{2n-14}O_{12}S_4$  803.
  - Tricarbonsäure 575.
  - Trioxoverbindungen 231.
  - Trisulfonsäuren  
 $C_nH_{2n-12}O_9S_3$  799.  
 $C_nH_{2n-14}O_9S_3$  803.  
 $C_nH_{2n-22}O_9S_3$  803.
- Amino-desmotroposantonige Säure** 628.
- desoxybenzoin 103.
  - diäthylaminobenzoessäure 449.
  - dianilinobenzolsulfonsäure 719.
  - dibenzoylbenzol 229.
  - dibenzylaminocarbonsäure 489.
  - dibromphenylpropionsäure 505.
  - dihydrocampholytsäure 307.
  - dihydrolauronolsäure 306.
  - dimethoxyphenylaceton 256.
  - dimethylacetophenon 67.
- Aminodimethylamino-acetophenon** 56.
- anthrachinon 198.
  - benzalacetophenon 117.
  - benzoessäure 449, 451.
  - benzolsulfonsäure 713, 718.
  - chalkon 117.
  - dibenzalaceton 119.
- Aminodimethyl-benzaldehyd** 65.
- benzoessäure 510.
  - benzophenon 109, 110.
- Aminodimethyl-cinnamal-crotonsäure** 539.
- cyclohexancarbonsäure-äthylester 306.
  - cyclohexandion 130.
  - cyclohexenon 4.
  - cyclohexenonimid 4.
  - dihydroresorcin 130.
  - diphenylaminocarbonsäure 449, 452.
  - diphenyldisulfonsäure 796.
  - phenylpropionsäure 516, 517.
  - zimtsäurenitril 530.
- Amino-dinitroanilinobenzol-sulfonsäure** 714.
- diphenolsäure 566.
- Aminodiphenyl-äthersulfon-säure** 813, 814.
- aminocarbonsäure 356, 449, 451.
  - aminocarbonsäuresulfon-säure 716.
  - amindisulfonsäure 718.
  - aminsulfonsäure 711, 713, 717, 718.
  - carbonsäure 539.
  - cyclopentendion 227.
  - dicarbonsäure 566.
  - disulfonsäure 794.
  - sulfidcarbonsäure 579.
  - sulfoncarbonsäure 598.
  - sulfonsäure 771.
  - valeriansäure 544.
- Amino-diphenylamino-campherylidenessigsäure** 647.
- ditoluidinomethylchinon-bistolyimid 151.
  - ditoluidinotoluchinon-bistolyimid 151.
  - erythrooxyanthrachinon 267, 268, 272, 273, 277.
  - flavopurpurin 295.
  - fluorenon 113.
- Aminoformamino- s. auch Ureido-.**
- Amino-formaminonaphthalin-sulfonsäure** 768.
- formylbenzoessäure 653.
  - formylphenylalanin 502.
  - formyltyrosin 615.
  - gallussäureäthylester 639.
  - hemipinsäure 644.
  - hexahydrobenzoessäure 299, 301.
  - hippursäure 390.
  - hydratropasäure 507, 508.
  - hydrindon 71.
  - hydrocumarsäure 604, 605.
  - hydrozimtaldehyd 63.
  - hydrozimtsäure 491, 493, 494.
  - isocanthraflavinsäure 292.
  - isodurylsäurenitril 514.
- Amino-isophthalophenon** 229.
- isophthalalsäure 555, 556.
  - isopropenylbenzoessäure 528.
- Aminoisopropyl-acetophenon-oxim** 68.
- benzoessäure 513.
  - phenylacrylsäure 530, 531.
  - phenylessigsäure 516.
  - phenylpropionsäure 517.
  - zimtsäure 530, 531.
- Amino-jodphenylpropionsäure** 505.
- kresolsulfonsäure 818, 819, 820.
  - kresotinsäure 601, 603.
  - kresotinsäureäthylester 603; s. auch 601.
  - lauronsäure 306, 307.
  - menthanon 2, 3.
  - menthenon, Oxim des 6.
  - menthon 2, 3.
- Aminomesitylen-aldehyd** 65.
- dicarbonsäuredinitril 563.
  - säure 510.
  - sulfonsäure 737.
- Aminomethoxyphenyl-aceton** 237.
- hydracrylsäure 637.
  - zimtsäure 631.
- Aminomethyl-acetophenon** 64.
- acetylaminoanthrachinon 201, 207.
  - aminoanthrachinon 198, 205, 211, 212, 213.
  - aminobenzoessäure 448, 449.
  - anthrachinon 221.
  - anthranol 117.
  - anthron 117.
  - benzalacetophenon 118.
  - benzaldehyd 57, 58, 59.
  - benzamid 485; s. auch 480, 482.
  - benzoessäure 477, 478, 479, 480, 481, 483, 485, 487.
  - benzonitril 477, 483, 485; s. auch 478, 482, 487, 488.
  - benzophenon 105, 106, 107.
  - benzophenoncarbonylsäure 667.
  - benzophenonsulfonsäure 861.
  - benzoylameisensäure 656.
  - benzoylbenzoessäure 667.
  - chalkon 118.
- Aminomethylchinon-aniltolyl-imid** 147.
- bistolyimid 147.
  - imid 146, 149.
  - imidaminoanil 147.
  - imiddimethylaminoanil 147.
  - imidoxim 148.

- Aminomethylchinon-oxy-  
methylanil 147.  
— tolylimid 147.  
Aminomethylcyclohexan-  
carbonsäure 302, 303,  
304.  
— carbonsäuremethylester  
305.  
— carboylaminomethylcyclo-  
hexancarbonsäure 304.  
Aminomethyl-cyclopentan-  
carbonsäure 302.  
— diaetylbenzol 154.  
— diphenylaminocarbonsäure  
449, 452.  
— diphenylaminsulfonsäure  
714.  
— diphenylmethancarbon-  
säure 543.  
— isophthalsäure 561.  
— isopropylbenzolsulfonsäure  
738.  
— isopropylchinonimid 153.  
— naphthalinsulfonsäure 770.  
— oxanilsäuresulfonsäure  
728, 732.  
Aminomethylphenyl-acryl-  
säure 526, 527.  
— auramin 97.  
— buttersäure 515.  
— glyoxylsäure 656.  
— heptatriencarbonsäure  
539.  
— tartronsäure 642.  
Aminomethyl-zimtaldehyd 73.  
— zimtsäure 526, 527.  
— zimtsäurenitril 526, 528.  
Aminonaphthacenochinon 228.  
Aminonaphthalin-dicarbon-  
säure 566.  
— disulfonsäure 783, 784,  
785, 786, 787, 788, 789,  
790, 791, 792.  
— sulfonsäure 738, 739, 744,  
748, 750, 752, 757, 758,  
760, 763, 765.  
— tetrahydridsulfonsäure  
738.  
— tetrasulfonsäure 803.  
— trisulfonsäure 800, 801,  
802.  
Amino-naphthalsäure 566.  
— naphthochinon 161, 171.  
Aminonaphthochinon-imid  
161.  
— imidsulfonsäure 862.  
— oxim 159, 160, 162.  
— sulfonsäure 862.  
Amino-naphthoesäure 533,  
534, 535, 536, 537.  
— naphthoesäuredisulfon-  
säure 880.  
Aminonaphthol-äthyläther-  
sulfonsäure 848, 849.  
— disulfonsäure<sup>1)</sup> 838, 839,  
840, 843, 844, 845, 851,  
852.  
— methyläthersulfonsäure  
848.  
— sulfonsäure<sup>2)</sup> 822, 823, 828,  
832, 833, 834, 835, 836,  
837, 838, 845, 846, 847,  
848, 849, 850, 851.  
— trisulfonsäure 845, 853.  
Amino-naphthylamino-  
benzoesäure 452.  
— naphthylmethansulfon-  
säure 770.  
— nitrophenylpropionsäure  
506.  
— önanthophenon 70.  
— opiansäure 677.  
— orsellinsäureäthylester  
636.  
Amino-oxo- s. auch Oxoamino-.  
Amino-oxo-carbonsäuren 646.  
— sulfonsäuren 860.  
Amino-oxo- s. auch Oxyamino-.  
Amino-oxo-aminophenyl-  
propionsäure 622.  
— anilinobenzolsulfonsäure  
714.  
— benzylsulfonsäure 819,  
820.  
— carbonsäuren 577.  
— isopropylbenzoesäure 625,  
626.  
— methylanilinobenzolsulfon-  
säure 715.  
— methylbenzoesäure 600,  
601, 603.  
— methylbenzonitril 604.  
— naphthoylbenzoesäure 676,  
677.  
— oxocarbonsäuren 674.  
— oxosulfonsäuren 869.  
— phenylpropionsäure 604,  
605, 621, 623, 624.  
— sulfonsäuren 804.  
— sulfophenylpropionsäure  
882.  
Amino-perezon 257.  
— peribenzanthron 123.  
— phenacetaminoessigsäure  
456.  
— phenacetursäure 456.  
Aminophenacetylglycin 456.  
Aminophenacyl-acetat 236.  
— alkohol 236.  
— phenanthron 230.  
Aminophenanthren-carbon-  
säure 547.  
— chinon 220.  
Aminophenetolsulfonsäure  
807, 813.  
Aminophenol-disulfonsäure  
817, 818.  
— sulfonsäure 806, 810, 811,  
812, 813, 814, 816, 817.  
— sulfonsäureanilid 808, 815.  
Aminophenyl-aceton 62.  
— acetylsorbinsäure 660.  
— acrylsäure 517, 520, 524,  
524.  
— äthylidenmalonsäurenitril  
564.  
— alanin 507.  
— aminobenzylketon 105.  
— aminophenylacrylsäure-  
nitril 545.  
— aminostyrylacrylsäure-  
nitril 547.  
— anilinonaphthylketon 121.  
— auramin 95, 96.  
— butadiencarbonsäure 532.  
— buttersäure 511, 512.  
— butylencarbonsäure 529.  
— carboxyphenylacrylsäure  
574.  
— carboxyphenylacrylsäure-  
nitril 574.  
— carboxyphenylguanidin  
405.  
— crotonsäure 526.  
— cyclopropancarbonsäure  
529.  
— cyclopropandicarbonsäure  
565.  
— essigsäure 456, 459, 460.  
Aminophenyllessigsäure-  
äthylester 460; s. auch  
456, 461.  
— anilid 455.  
— nitril 456, 457, 462.  
— sulfonsäure 880.  
Aminophenyl-glutarsäure 562.  
— glycerin-säure 637.  
— glycinsulfonsäure 712.  
— glyoxylsäure 648, 650,  
651.  
— guanidinbenzoesäure 405.  
— hydracrylsäure 623.  
— isobernsteinsäure 561.  
— isobuttersäure 512.  
— methacrylsäure 526.

<sup>1)</sup> Aminonaphtholdisulfonsäure K 839. — Aminonaphtholdisulfonsäure H 840. — Amino-  
naphtholdisulfonsäure L 843. — Aminonaphtholdisulfonsäure B 844.

<sup>2)</sup> Aminonaphtholsulfonsäure M 823. — Aminonaphtholsulfonsäure J 823. —  $\gamma$ -Aminonaphthol-  
sulfonsäure, Aminonaphtholsulfonsäure G 828. — Aminonaphtholsulfonsäure H 832. — Amino-  
naphtholsulfonsäure S 835. — Aminonaphtholsulfonsäure B 848. — Aminonaphtholsulfonsäure R 849.

- Aminophenyl-methoxynaphthylketon 244.  
 — methoxynaphthylketon-sulfonsäure 869.  
 — milchsäure 623, 624.  
 — naphthochinon 226.  
 — naphthylamindisulfonsäure 785.  
 — naphthylaminsulfonsäure 763.  
 — naphthylketon 120.  
 — oxysulfonaphthylharnstoff 826.  
 — propiolsäure 531.  
 — propionaldehyd 63.  
 — propionsäure 491, 493, 494, 495, 498, 507, 508.  
 — tartronsäure 641.  
 — thioacetylameisensäure 654.  
 — thioessigsäureamid 459.  
 — tolylacrylsäure 546, 547.  
 — ureidonaphtholsulfonsäure 826.  
 — valeriansäure 515.  
 — vinyllessigsäure 525.  
 — vinylmalonsäureäthylesternitril 564.  
 — zimtsäure 544.  
 — zimtsäurenitril 545.  
 Amino-phloroglucindicarbon-säurediäthylester 645.  
 — phthalsäure 552, 553.  
 — phthalsäuresulfonsäure 880.  
 — pinocamphonoxim 9.  
 — pipitzahönsäure 257.  
 — podocarpinsäure 628.  
 — propiophenon 59, 60, 62.  
 — propylacetophenonoxim 68.  
 — propylacetylbenzol, Oxim des 68.  
 — propylbenzoesäure 512.  
 — protocatechusäureäthylester 635.  
 — purpuroxanthin 287, 288.  
 — resacetophenon 253.  
 — resorcindisulfonsäure 858.  
 — resorcinsulfonsäure 857.  
 — resorcylsäure 634.  
 — säuren 299.  
 — salicylaldehyd 234.  
 — salicylsäure 577, 579.  
 Aminosalicylsäure-äthylester 580; s. auch 577.  
 — methylester 580; s. auch 577.  
 — sulfonsäure 881; s. auch Sulfoaminosalicylsäure.  
 Aminostilben-carbonsäure 546.  
 — carbonsäurenitril 546.  
 — dicarbonsäure 574.  
 — sulfonsäureamid 772.  
 Aminostyryl-acrylsäure 532.  
 — acrylsäuremethylester 532.  
 — essigsäure 525.  
 — propionsäure 529.  
 Amino-sulfinsäuren 678.  
 — sulfoanilinoacetamino-anilinobenzolsulfonsäure 719.  
 — sulfomethylanilinoanthrachinon 722.  
 — sulfonsäuren 679.  
 — sulfophenylpropionsäure 880.  
 — terephthalmethylester-säure 558, 559.  
 — terephthalsäure 558.  
 Aminoterephthalsäure-dibenzylester 559.  
 — dimethylester 559.  
 — methylester 558, 559.  
 Aminotetra-hydrobenzoesäureäthylester 309.  
 — hydronaphthoesäure 530.  
 — methylcyclopentancarbon-säure 308.  
 — methyldiphenylamin-disulfonsäure 735.  
 Amino-thiobenzamid 383, 418, 447.  
 — thionaphtholsulfonsäure 836.  
 — thymochinonimid 153.  
 — thymolsulfonsäure 821.  
 — tolubenzylacetone 68.  
 Aminotoluchinon-aniltolylimid 147.  
 — bistolylimid 147.  
 — imid 146, 149.  
 — imidaminoanil 147.  
 — imiddimethylaminoanil 147.  
 — imidoxim 148.  
 — oxymethylanil 147.  
 — tolylimid 147.  
 Aminotoluidino-anthrachinon 197, 199.  
 — anthrachinonsulfonsäure 868.  
 — benzoesäure 449, 452.  
 — benzolsulfonsäure 714.  
 — methylphenyllessigsäure 509.  
 Aminotoluol-disulfonsäure 781, 782.  
 — sulfinsäure 678.  
 — sulfonsäure 720, 722, 723, 726, 728, 730, 732, 733.  
 — sulfonylglycin 729.  
 — thiosulfonsäure 722, 730.  
 Aminotoluyl-aldehyd 57, 58, 59.  
 — säure s. Aminomethylbenzoesäure.  
 — säureamid 485; s. auch 480, 482.  
 Aminotoluylsäurenitril s. Aminomethylbenzonitril.  
 Aminotolyl-essigsäure 509.  
 — propionsäure 512, 514.  
 — zimtsäure 546, 547.  
 Aminotrimethyl-äthyliden-bicycloheptanon 21.  
 — anthrachinon 225.  
 — benzaldehyd 67.  
 — benzolsulfonsäure 737.  
 — benzonitril 514.  
 — benzophenon 112.  
 — bicycloheptanon 10, 17; Oxim des 9.  
 — cyclobutanisobornstein-säure 551.  
 — cyclobutanisobornstein-säureäthylester 552.  
 — cyclohexancarbon-säure-äthylester 307.  
 — cyclopentancarbon-säure 306, 307.  
 — isophthalsäuredinitril 563.  
 — methylenbicycloheptanon 19.  
 Amino-tyrosin 622, 623.  
 — ureidobenzoessäure 449, 453.  
 — uvitinsäure 561.  
 — vanillin 252.  
 — vanillinsäure 635.  
 — veratrumsäure 634, 635.  
 — xylenolsulfonsäure 821.  
 — xyloidinoanthrachinon 200.  
 — xyloidinbenzoesäure 449, 452.  
 — xylolsulfonsäure 734, 735, 736, 737.  
 — xylylacetone 68.  
 — xylylsäure 510.  
 — zimtsäure 517, 520, 521, 524.  
 Anästhesin 422.  
 Anhydro-bisdiketohydrinden-carboxyanil 395.  
 — bisphenacylamin 175.  
 — diaminosulfonaphthylaminotriphenylcarbinol 763.  
 — phenylhippursäurephenylester 470.  
 — tetrakisaminobenzaldehyd 23.  
 — trisaminobenzaldehyd 23.  
 Anilindiessigsäurecarbon-säure 354.  
 Anilindisulfonsäure 778, 779, 780.  
 Anilino-acetaminobenzol-sulfonsäure 715.  
 — acetaminochinon 142.  
 — acetaminonaphthochinon 261, 262.  
 — acetophenon 51.  
 — acetylbrencatechin 255.

- Anilino-acetyldibenzyl 111.  
 — acetylpyrogallol 283.  
 — acetyltoluol 64.  
 — äthylidenbenzoylacetone 155.  
 — alizarinmethyläther 287.  
 — anilinonaphthochinon 167.  
 — anissäure 592.  
 — anthrachinon 176, 179.  
 — anthrachinonanil 176.  
 — anthrachinonsulfonsäure 868.  
 — benzalacetophenon 117.  
 — benzalacetylbenzoyl-methan 225.  
 — benzalbenzoylacetone 225.  
 — benzaldehyd 37.  
 — benzalpropionsäure 525.  
 — benzoesäure 327.  
 — benzoesäuresulfonsäure 878.  
 — benzoldisulfonsäure 779.  
 — benzolsulfonsäure 699.  
 — benzophenon 77.  
 — benzoylacrylsäure 659.  
 — benzoylnaphthochinon 231, 232.  
 — benzoylpropionsäure 656.  
 Anilinobenzyl-acetessigsäure-äthylester 658.  
 — acetessigsäureäthylester-oxim 658.  
 — acetessigsäureäthylester-oximacetat 658.  
 — acetessigsäuremethyl-ester 657.  
 — acetophenon 108.  
 — acetylacetone 154.  
 — benzalacetone 118.  
 — benzoylacetone 175.  
 — benzoylessigsäureäthyl-ester 668.  
 — desoxybenzoin 125.  
 — lävulinsäure 659.  
 — malonsäure 561.  
 — malonsäuredimethylester 562; s. auch 561.  
 — oxyäthylidenacetophenon 243.  
 Anilino-butyrophenon 65.  
 — butyryldibenzyl 113.  
 — campher 12.  
 — carbäthoxyphenylacrylsäureäthylester 564.  
 — chinizarin 288, 289.  
 — chinonanil 136.  
 — chinonaniloxim 136.  
 — chinonimidanil 136.  
 — cyancyclohexan 299.  
 — cyclohexenoltetron 294.  
 — cyclopentadienoldicarbon-säurediäthylester 640.  
 — cyclopentandionanil 130.  
 — cyclopentenon 4.  
 — desoxybenzoin 103.  
 Anilinodibenzoyl-äthan 175.  
 — methan 175.  
 — propylen 225.  
 — styrol 230.  
 Anilinodihydrocarvoxim 7.  
 Anilinodiketo-methylphenyl-hydrinden 224.  
 — phenylhydrinden 221.  
 — tolylhydrinden 224.  
 Anilindimethyl-äthylon-cyclohexenon 131.  
 — cyclohexenon 5.  
 — cyclohexenonanil 5.  
 — propiophenon 68.  
 Anilinodioxohydrindyl-naphthochinon 232.  
 Anilinodiphenyl-acetonanil 109.  
 — äthylbenzylketon 126.  
 — benzoylbuttersäurenitril 669.  
 — chinon 227.  
 — cyclopentadienolon 243.  
 — cyclopentendion 227.  
 — essigsäure 539.  
 — milchsäureamid 631.  
 — propiophenon 125.  
 Anilinoessigsäurecarbonsäure 348, 435.  
 Anilinoformylamino- s. Phenylureido-.  
 Anilinoformylisatinsäure 649.  
 Anilinoformylisatinsäure-äthylimid 649.  
 — imid 649.  
 — oxim 649.  
 — phenylhydrazon 649.  
 Anilinoformyl-jodphenyl-alanin 506.  
 — leucylphenylalanin 504, 505.  
 — phenylalanin 495, 503.  
 — phenyloxamid 400.  
 — tyrosin 615.  
 Anilino-gallacetophenon 283.  
 — hexahydrobenzonitril 299.  
 — hydratropasäureamid 508.  
 — hydratropasäurenitril 508.  
 — isobutyrophenon 66.  
 — isopropylphenylessigsäure 516.  
 — juglon 263.  
 — menthanolon, Oxim des 233.  
 — menthenon, Oxim des 7.  
 Anilinomethyl-acetophenon 64.  
 — benzoessäure 488.  
 — benzonitril 479, 483; s. auch 488.  
 — chinon 148, 149.  
 — chinonanil 149.  
 — phenylindandion 224.  
 — propiophenon 66.  
 Anilinnaphthacenchinon 228.  
 Anilino-naphthalindisulfon-säure 784, 792.  
 — naphthalinsulfonsäure 742, 746, 749, 751, 753, 758, 760, 762, 764, 765.  
 — naphthochinon 162.  
 Anilinonaphthochinon-anil 163.  
 — dianil 165.  
 — sulfonsäure 863.  
 — sulfonsäureanil 862.  
 Anilino-naphthoesäure 535.  
 — naphtholdisulfonsäure 839, 840, 842.  
 — naphtholsulfonsäure 824, 830, 836.  
 — nitrophenylisobernsteinsäuredimethylester 562.  
 — nitrophenylmilchsäure 625.  
 — nitrophenylpropionsäure 494.  
 — oxyanilinonaphthalinsulfonsäure 755, 768.  
 — perezon 257.  
 — phenolsulfonsäure 808, 811, 817.  
 Anilinophenyläthyl-butylketon 70.  
 — heptylketon 70.  
 — hexylketon 70.  
 — isopropylketon 69.  
 — nonylketon 70.  
 Anilinophenyl-äthyloncylohexenon 174.  
 — äthylpropylketon 69.  
 — äthyltolylketon 111.  
 — cyclohexenon 74.  
 — essigsäure 463.  
 Anilinophenylessigsäure-amid 463.  
 — benzalamid 464.  
 — cuminalamid 464.  
 — nitril 464.  
 Anilinophenyl-glyoxylsäure 653.  
 — indandion 221.  
 — isobernsteinsäure 561.  
 — isobernsteinsäuredimethylester 562; s. auch 561.  
 — milchsäure 625.  
 — naphthochinon 226.  
 — nitrophenyläthylbenzylketon 127.  
 — propionsäureamid 508.  
 — propionsäurenitril 508.  
 — propiophenon 108.  
 — tartronsäure 642.  
 — vinyllessigsäure 525.  
 Anilino-pipitzahoinsäure 257.  
 — propionyltoluol 66.  
 — propionylxylool 68.  
 — propiophenon 61, 62.  
 — purpuroxanthin 288.



- Anilino-salicylsäure 581.  
 — tetrahydrobenzoesäure-  
 äthylester 309.  
 — tetrahydronaphtho-  
 chinon 154.  
 Anilinothioessigsäureamid-  
 carbonsäure 350.  
 — carbonsäureäthylester  
 352.  
 — carbonsäuremethylester  
 351.  
 Anilino-thioformylauramin 95.  
 — toluchinon 148, 149.  
 — toluchinonanil 149.  
 — tolylessigsäure 509.  
 — tolylindandion 224.  
 — triphenylpropionsäure 549.  
 Anilin-sulfinsäure 678.  
 — sulfonsäure 681, 688, 695.  
 — thiosulfonsäure 695.  
 Anisalamino-acetophenon 48.  
 — anisalacetophenon 242.  
 — benzoessäure 431.  
 — benzoessäureäthylester 431.  
 — bismethoxyphenylbutan-  
 tetracarbonsäurediäthyl-  
 esterdinitril 646.  
 — bismethoxyphenyl-di-  
 cyanbutandicarbon-  
 säurediäthylester 646.  
 — zimtsäureäthylester 522.  
 Anisidino-äthylidenaceto-  
 phenon 73.  
 — benzalpropionsäurenitril  
 525.  
 — benzoessäure 331, 332.  
 — campher 12.  
 — naphthoesäure 535.  
 — naphthoesäureanisidid  
 535.  
 — naphtholdisulfonsäure 842.  
 — nitrobenzalpropionsäure-  
 nitril 526.  
 — nitrophenylvinylessig-  
 säurenitril 526.  
 — phenylessigsäure 468.  
 Anisidinophenylessigsäure-  
 amid 469.  
 — benzalamid 469.  
 — nitril 468, 469.  
 Anisidinophenylvinylessig-  
 säurenitril 525.  
 Anisoyl-aminobenzoessäure  
 355.  
 — anthranilsäure 355.  
 Anthrachinon-blau 706, 725.  
 — violett 725.  
 Anthrachinonyl-acetamino-  
 anthrachinonylamin 212.  
 — acetylnaphthylendiamin  
 182.  
 — aminobenzanthron 180.  
 — anthrachinonylamin 193.  
 — anthrachinonylthiogly-  
 kolsäureamid 182.  
 Anthrachinonyldimethoxy-  
 anthrachinonylamin 291.  
 Anthrachinonylen-bisamino-  
 benzanthron 206.  
 — bisaminotoluolsulfonsäure  
 722, 725.  
 — bisoxamidsäure 208, 214.  
 — bisoxymercaptoacet-  
 aminoanthrachinon 271.  
 — bisoxythioglykoly-  
 aminoanthrachinon 271.  
 — diurethan 208.  
 Anthrachinonyl-mercapto-  
 essigsäureanthrachino-  
 nylamid 182.  
 — methoxyanthrachinonyl-  
 amin 269, 273.  
 — methylaminoanthra-  
 chinonylamin 211, 212.  
 — methylanthrachinonyl-  
 amin 222.  
 — naphthylendiamin 182.  
 — nitroanthrachinonylamin  
 196.  
 — nitrooxyanthrachinonyl-  
 amin 267.  
 — oxamidsäure 181.  
 — oxyaminoanthrachinonyl-  
 amin 274.  
 — toluidinoanthrachinonyl-  
 amin 211.  
 — urethan 182, 194.  
 Anthracitschwarz 792.  
 Anthragallolamid 287.  
 Anthranilsäure 310.  
 Anthranilsäure-acetalylamid  
 321.  
 — äthylamid 320.  
 — äthylester 319.  
 — amid 320.  
 — amidoxim 322.  
 — aminoanilid 321.  
 — aminomethylanilid 322.  
 — amyloester 319.  
 — anilid 320.  
 — benzalhydrazid 323.  
 — chloriddiphosphinsäure-  
 tetrakischlorformyl-  
 anilid 365.  
 — chloridoxychlorphosphin  
 364.  
 — diäthylaminoäthylester  
 320.  
 — diessigsäure 354.  
 — hydrazid 323.  
 — hydroxylamid 322.  
 — isoamyloester 319.  
 — isobutylester 319.  
 — methoxyallylphenylester  
 319.  
 — methylamid 320.  
 — methylanilid 321.  
 — methylester 317.  
 — nitril 322.  
 — oxyphenylester 319.  
 Anthranilsäure-phenylester  
 319.  
 — phosphinsäuretriphenyl-  
 ester 364.  
 — sulfonsäure 878, 879.  
 — toluidid 321.  
 — xylidid 321.  
 Anthranoyl- s. auch  
 (2)-Aminobenzoyl-  
 Anthranoyl-anthranilsäure  
 358.  
 — anthranilsäureäthylester  
 360.  
 — anthranilsäuremethyl-  
 ester 360.  
 — methylanthranilsäure 360.  
 — phenylanthranilsäure 360.  
 Anthrapurpurinamid 292.  
 Auramin 91, 92.  
 Auramin G 110.  
 Auramintrisjodmethylat 98.  
 Azido-aminobenzoessäure 418.  
 — carboxyphenyloxamid-  
 säure 418.  
 Azopenin 140.  
 Azorubin 741.  
 Azotolin 151.

## B.

- Benzalacetophenon-anilin 108.  
 — naphthylamin 108.  
 — toluidin 108.  
 Benzalamino-acetophenon 47.  
 — anisolsulfonsäure 808.  
 — anthrachinon 193.  
 — benzalacetophenon 116.  
 — benzoessäure 334, 395, 430.  
 — benzolsulfonsäure 701.  
 — campheroxim 13.  
 — chalkon 116.  
 — diphenylbutantetracar-  
 bonsäurediäthylesterdini-  
 tril 576.  
 — diphenyldicyanbutandi-  
 carbonsäurediäthylester  
 576.  
 — naphthalinsulfonsäure 742,  
 746, 749.  
 — phenolsulfonsäure 808.  
 Benzalaminophenyl-cyaniso-  
 buttersäureäthylester  
 563.  
 — cyanisobuttersäureamid  
 563.  
 — essigsäurenitril 469.  
 — milchsäure 623.  
 Benzalamino-purpuroxanthin  
 288.  
 — salicylsäure 577, 581.  
 Benzalanilin-acetessigsäure-  
 äthylester 658.  
 — acetessigsäuremethylester  
 657.

- Benzalanilin-benzoylessigsäureäthylester** 668.  
 — **methyloacetessigsäureäthylester** 659.  
 — **sulfonsäure** 701.  
**Benzalanthranilsäure** 334.  
**Benzaldehyd-acetaminobenzoylhydrazon** 339.  
 — **aminobenzoylhydrazon** 323, 391.  
 — **nitroaminobenzoylhydrazon** 416, 440.  
**Benzal-naphthionsäure** 742.  
 — **naphthylaminsulfonsäure** 742, 746, 749.  
 — **pinennitrolamin** 10.  
 — **sulfanilsäure** 701.  
**Benzamidino-campheryliden-essigsäure** 647.  
 — **isobutyrophenon** 937.  
**Benzamino-acetophenon** 43, 48, 54.  
 — **acetovertatron** 255.  
 — **acetylbrencatechindimethyläther** 255.  
 — **acetylbrencatechindimethyläther** 255.  
 — **äthylbenzoesäure** 509.  
 — **anilinonaphthochinon** 167.  
 — **anthrachinon** 181, 194.  
 — **benzalaceton** 72.  
 — **benzaldehyd** 26.  
 — **benzamid** 341.  
 — **benzhydrolchinon** 227.  
 — **benzoesäure** 340, 397, 433.  
**Benzaminobenzoesäure-äthylester** 341, 397; s. auch 433.  
 — **anilid** 342, 397.  
 — **methylamid** 342.  
 — **methylester** 341.  
**Benzamino-benzolsulfonsäure** 703.  
 — **benzonitril** 342, 397.  
 — **benzophenon** 78, 83.  
 — **benzoylpseudocumol** 112.  
 — **butyrophenon** 66.  
 — **campher** 14.  
 — **cinnamalanilin** 70.  
 — **cumarsäure** 627.  
 — **cyclohexancarbonsäure** 300.  
 — **cyclohexancarbonsäure-äthylester** 301; s. auch 300.  
 — **cyclohexylpropionsäure** 306.  
**Benzaminodimethyl-benzaldehydoximbenzoat** 65.  
 — **benzophenon** 109.  
 — **diphenylaminocarbonsäure** 449.  
**Benzaminohexahydrobenzoesäure** 300.  
**Benzamino-hexahydrobenzoesäureäthylester** 301; s. auch 300.  
 — **hydrozimtsäure** 490, 494; s. auch **Benzoylphenylalanin**.  
 — **isopropenylbenzoesäure** 529.  
 — **isopropylzimtsäure** 531.  
 — **menthanon** 3.  
 — **menthon** 3.  
 — **mesitylenaldehydoximbenzoat** 65.  
**Benzaminomethyl-anthrachinon** 222.  
 — **benzoesäure** 480, 483.  
 — **benzonitril** 486.  
 — **benzophenon** 105, 106.  
 — **cyclohexancarbonsäure** 305.  
 — **phenylglyoxylsäure** 656.  
**Benzamino-naphthalinsulfonsäure** 743.  
 — **naphtholsulfonsäure** 825.  
 — **oktahydrozimtsäure** 306.  
 — **phenolsulfonsäure** 815.  
**Benzaminophenyl-auramin** 95, 97.  
 — **buttersäure** 511.  
 — **butylencarbonsäure** 530.  
 — **essigsäure** 457, 470.  
 — **glyoxylsäure** 649.  
 — **isobuttersäure** 512.  
 — **propionsäure** 490, 494; s. auch **Benzoylphenylalanin**.  
 — **valeriansäure** 515.  
**Benzamino-phthalsäuredimethylester** 554.  
 — **propiophenon** 59, 61.  
 — **resacetophenon** 253.  
 — **salicylsäure** 583.  
 — **styrylpropionsäure** 529; s. auch **Benzaminophenylbutylencarbonsäure**.  
 — **toluolsulfonsäure** 730.  
 — **toluylsäure** s. **Benzamino-methylbenzoesäure**.  
 — **toluylsäurenitril** 486.  
 — **tolylpropionsäure** 512.  
 — **trimethylbenzophenon** 112.  
 — **zimtaldehyd** 70.  
 — **zimtaldehydanil** 70.  
 — **zimtaldoxim** 71.  
 — **zimtsäure** 519.  
**Benzglykocyamin** 404.  
**Benzidin-carbonsäure** 539.  
 — **dicarbonsäure** 567, 568.  
 — **disulfonsäure** 794, 795.  
 — **sulfonsäure** 770.  
 — **tetracarbonsäure** 576.  
 — **tetrasulfonsäure** 803, 804.  
 — **trisulfonsäure** 803.  
**Benzkreatin** 404, 408.  
**Benzochinon** s. **Chinon**.  
**Benzoechtscharlach** 824, 826.  
**Benzoesäure-campheryldithiocarbamidsäureanhydrid** 15.  
 — **sulfonsäurephenacylamid** 55.  
**Benzolsulfamino-acetophenon** 48.  
 — **benzamid** 362.  
 — **benzoesäure** 360, 437.  
**Benzolsulfaminobenzoesäure-äthylester** 361.  
 — **anilid** 362.  
 — **methylamid** 362.  
 — **methylester** 361.  
**Benzolsulfamino-benzolsulfonsäure** 706.  
 — **benzonitril** 411.  
 — **benzophenon** 85.  
 — **benzoylchlorid** 361.  
 — **cyclohexancarbonsäure-äthylester** 300.  
 — **hexahydrobenzoesäure-äthylester** 300.  
 — **menthanon** 3.  
 — **menthon** 3.  
 — **naphthalinsulfonsäure** 744.  
 — **propiophenon** 60.  
 — **salicylsäure** 578.  
**Benzolsulfonyl-anilinomethylencampher** 21.  
 — **anilinsulfonsäure** 706.  
 — **anthranilsäure** 360.  
**Benzolsulfonylanthranilsäure-äthylester** 361.  
 — **amid** 362.  
 — **anilid** 362.  
 — **chlorid** 361.  
 — **methylamid** 362.  
 — **methylester** 361.  
**Benzolsulfonylanthranoylanthranilsäure** 362.  
 — **benzolsulfonylanthranilsäureäthylester** 363.  
 — **methylanthranilsäure** 362.  
**Benzolsulfonylcarboxyphenylglycin** 363.  
**Benzolsulfonylchloraminacetophenon** 49.  
 — **benzophenon** 85.  
 — **propiophenon** 60.  
**Benzolsulfonyl-hexahydroanthranilsäureäthylester** 300.  
 — **methylaminoacetylbrencatechindibenzolsulfonat** 256.  
 — **methylaminobenzamid** 363.  
 — **methylanthranilsäureamid** 363.  
 — **naphthionsäure** 744.  
 — **naphthylaminsulfonsäure** 744.

- Benzolsulfonyl-nitrobenzoyl-aminobenzoessäureäthylester 363.  
 — nitrobenzoylanthranyl-säureäthylester 363.  
 — phenylglycincarbonsäure 363.  
 — sulfanilsäure 706.  
 — tyrosin 618.  
 Benzoorange R 741.  
 Benzophenon-aminobenzoylhydrazon 323.  
 — carboxyanil 430.  
 Benzoyl-acetoncampherylimid 13.  
 — acetylaminoacetophenon 44.  
 — äthylharnstoff 62.  
 — äthylphenylthioharnstoff 62.  
 — äthylphthalamidsäure 61.  
 — anilinoacetophenon 54.  
 — anilinopropiophenon 61.  
 — anilinsulfonsäure 703.  
 — anthranilsäure 340.  
 Benzoylanthranyl-säure-äthylester 341.  
 — amid 341.  
 — anilid 342.  
 — methylamid 342.  
 — methylester 341.  
 — nitril 342.  
 Benzoyl-apomorphinchinon 292.  
 — auramin 95.  
 — azotid 469.  
 — benzylaminocarbonsäure 483.  
 Benzoylbromamino-benzophenon 85.  
 — propiophenon 60.  
 Benzoylchloramino-acetophenon 48.  
 — benzophenon 78, 84.  
 — propiophenon 60.  
 Benzoylcyanid, Methylamino-carboxyanil des 449.  
 Benzoylhexahydro-anthranyl-säure 300.  
 — benzylaminocarbonsäure 305.  
 Benzoyl-hexylphthalamid-säure 70.  
 — isatinsäure 649.  
 Benzoylmethylamino-benzaldehyd 26.  
 — benzoessäure 342.  
 Benzoyl-morphothebainchinon 296.  
 — naphthionsäure 743.  
 — naphthylaminsulfonsäure 743.  
 Benzoylnitrobenzaminobenzoylhydrazin 417, 440.  
 Benzoyloxy-acetaminocetophenon 236.  
 — acetaminomethylacetophenon 238.  
 — aminobenzoessäuremethyl-ester 580, 594.  
 — benzaminoacetophenon 236.  
 Benzoyloxydimethylamino-phenylpropionsäure-äthylester 624.  
 — dimethylamid 624.  
 Benzoyloxyphenacylbenzamid 236.  
 Benzoylphenyl-alanin 495, 501.  
 — alanyl-glycin 502.  
 — carbamidsäureäthylester 84.  
 — carbamidsäuremethyl-ester 84.  
 — carbonimid 84.  
 Benzoyl-phenylendiaminsulfonsäure 715.  
 — phenylglycincarbonsäure 353.  
 Benzoylphenylglycincarbonsäure-äthylester 353.  
 — diäthylester 353.  
 Benzoylphenyl-iminobenzal-propionsäurebenzoyl-phenylamid 84.  
 — isocyanat 84.  
 — isothiocyanat 84.  
 — oxamidsäureäthylester 84.  
 — senfö 84.  
 — thioharnstoff 84.  
 — urethan 84.  
 Benzoyl-pulegonamin 3.  
 — sulfanilsäure 703.  
 — toluidinodimethylcyclohexenontolyimid 6.  
 — tyrosin 605, 614, 622.  
 Benzylaminocarbonsäure 478, 483, 487.  
 Benzylamino-acetophenon 42, 53.  
 — acetylbrencatechin 255.  
 — anthrachinon 180.  
 — benzaldehyd 37.  
 — benzoessäure 330.  
 — carvenonoxim 7.  
 — dihydrocarvoxim 8.  
 — menthanon, Oxim des 1, 3.  
 — menthenon, Oxim des 6, 7, 8.  
 — menthonoxim 3.  
 — naphthalindisulfonsäure 787.  
 — naphthalinsulfonsäure 742.  
 — naphthochinon 166.  
 Benzylamino-naphtholdisulfonsäure 842.  
 — phenyltartronsäure 642.  
 — tetrahydrocarvoxim 1.  
 — trimethylcyclohexanon, Oxim des 1.  
 Benzylanilino-benzylketon-anil 109.  
 — diphenyläthylketon 126.  
 — methylenacetophenon 71.  
 — phenyllessigsäurenitril 468.  
 — phenylnitrophenyläthylketon 127.  
 Benzyl-anthranyl-säure 330.  
 — auramin 94.  
 — cyanbenzylanilin 468.  
 — diphenacylamin 54.  
 — formylaminobenzoessäure 337.  
 — formylanthranilsäure 337.  
 — hippursäure 495, 501.  
 Benzyliden- s. Benzal-.  
 Benzyl-naphthionsäure 742.  
 Benzyl-naphthylamin-disulfonsäure 787.  
 — sulfonsäure 742.  
 Benzyl-nitroanilindiphenyl-äthylketon 126.  
 — nitrosaminoacetophenon 44.  
 — oxydimethylaminobenzo-phenon 240.  
 — phenacylamin 53.  
 — phenylglycincarbonsäure 352.  
 — toluidinodiphenyläthylketon 126.  
 Bi- s. Bis- und Di-.  
 Bindoncarboxyanil 395.  
 Bis- s. auch Di-.  
 Bisacetamino-acetophenon 56.  
 — anthrachinon 200, 207, 214, 215, 216.  
 — benzaldazin 26.  
 — benzalhydrazin 26.  
 — benzamid 454.  
 — benzoessäure 448, 452.  
 — benzoessäureäthylester 454.  
 — benzophenon 87, 88, 99.  
 — chinon 142, 146.  
 — dibenzylmalonsäuredinitril 572.  
 — dimethylbenzophenon 111.  
 — dimethyldiphenyldisulfonsäure 797.  
 Bisacetaminodiphenyl-dicarbonsäure 569.  
 — disulfonsäure 795.  
 — methandicarbonsäure 570.  
 — sulfonsäure 771.  
 Bisacetaminoisophthalsäure 557.

- Bisacetaminoisophthalsäure-bisisoamylamid 558.  
 — diäthylester 557.  
 — dimethylester 557.  
 Bisacetamino-methylbenzoesäure 484.  
 — naphthochinon 173, 263.  
 — phenacylseleniddichlorid 236.  
 — phenylazimethylen 26.  
 — terephthalsäurebisisoamylamid 560.  
 — terephthalsäurediäthylester 560.  
 — toluylsäure 484.  
 Bisacetylphenylmalonamid 44.  
 Bisäthylamino-anthrachinon-sulfonsäure 865.  
 — anthrarufin 290.  
 — dimethylbenzophenonimid 110.  
 — methylbenzalphenylendi-amin 57.  
 — methyloisopropylchinon 154.  
 — thymochinon 154.  
 Bisäthyl-benzylaminotriphenylcarbinoldisulfonsäure 856.  
 — sulfobenzylaminotriphenylcarbinol 732.  
 — sulfobenzylaminotriphenylcarbinolsulfonsäure 855, 856.  
 — sulfonaminophenyläthan 46.  
 Bisaminobenzal-hydrazin 25, 31.  
 — phenylendiamin 31.  
 Bisaminobenzoyl-äthylendi-amin 321.  
 — hydrazin 323.  
 Bisamino-brommethoxybenzoyläthylamin 237.  
 — formylphenylguanidin 347.  
 Bisaminophenyl-acrylsäure-nitril 545, 546.  
 — azimethylen 25, 31.  
 — butadiencarbonsäurenitril 547.  
 — cyanbutadien 547.  
 — cyanisobuttersäureamid 572.  
 — cyclobutandicarbonsäure 574.  
 Bisaminotoluolsulfonylphenylendiamin 729.  
 Bisanilino-anilinochinonimid-anil 143.  
 — benzylacetondicarbon-säurediäthylester 671.  
 Bisanthrachinonylamino-anthrachinon 200, 207, 214, 215, 216.  
 — chryszindimethyläther 292.  
 — dimethylanthrachinon 225.  
 Bisanthrachinonyl-mercapto-acetaminoanthrachinon 201.  
 — thioglykolylaminoanthrachinon 201.  
 — thioglykolylaminoanthrarufin 291.  
 Bisbenzaminanthrachinon 201, 207, 214.  
 — anthrarufin 291.  
 — cyclobutandion 130.  
 — diphenyldicarbonsäure 569.  
 — diphenylmethandicarbon-säure 570.  
 — methylanthrachinon 224.  
 — methylbenzophenon 106.  
 — tetramethyldiphenyllessigsäure 544.  
 Bisbenzoyl-äthylamin 62.  
 — isopropylamin 66.  
 — methylaminobenzophenon 99.  
 — phenylharnstoff 84.  
 — phenylthioharnstoff 84.  
 Bisbenzylsulfonaminophenyl-äthan 46.  
 Bisbromoxyformylbenzylmethylamin 237.  
 Biscarbäthoxy-aminoanthrachinon 208.  
 — methylaminodiphenylmethandicarbon-säurediäthylester 571.  
 — phenylharnstoff 406.  
 — phenylphthalamid 402, 434.  
 Biscarbomethoxy-amino-benzoesäure 453.  
 — methylaminodiphenylmethandicarbon-säuredimethylester 571.  
 — phenylharnstoff 406, 434.  
 — phenylloxamid 399.  
 Biscarboxy-äthylaminophenyllessigsäure 473.  
 — anilinochinon 357.  
 — anilinochinoncarboxyanil 357.  
 — methylaminodiphenylmethandicarbonsäure 570.  
 Biscarboxyphenyl-äthylendi-amin 355, 410.  
 — benzidin 357.  
 — brenztraubensäureamidin 355.  
 Biscarboxyphenyl-formamidin 432.  
 — guanidin 345, 405.  
 — harnstoff 345, 403, 434.  
 — malamid 409.  
 — malonamid 344, 400, 433.  
 — oxamid 343, 398.  
 — pentamethylendiamin 356.  
 — phenylendiamin 356.  
 — succinamid 401.  
 — tartramid 409.  
 — thioharnstoff 406.  
 — xylylendiamin 356.  
 Bischloracetamino-anthrachinon 200.  
 — anthrarufin 290.  
 Bischloranilino-anthrachinon 199.  
 — chinonanilchloranil 141.  
 — chinonbischloranil 141.  
 Bischloranthrachinonyladipinsäurediamid 183, 184.  
 — succinamid 183, 184.  
 Bischlorcyanbenzyl-benzidin 476.  
 — phenylendiamin 476.  
 Biscyanbenzyl-amin 479, 484, 489.  
 — anilin 489.  
 — benzidin 474.  
 — phenylendiamin 474.  
 Biscyanmethylphenylthioharnstoff 458.  
 Biscyanphenyl-harnstoff 407.  
 — oxamid 344, 400.  
 — thioharnstoff 347.  
 Bisdiacetyl-amino-dimethyldiphenyldisulfonsäure 797.  
 — terephthalsäurediäthylester 560.  
 Bisdiäthylamino-anilino-anthrachinon 201.  
 — benzalphenylendiamin 37.  
 — benzophenon 98.  
 Bisdiäthylaminobenzophenon-anil 98.  
 — naphthylimid 98.  
 Bisdiäthylaminodiphenylmalonsäure-diäthylester 569.  
 — dimethylester 569.  
 Bisdiäthylaminophenylanthron 129.  
 Bisdiäthylaminotriphenylcarbinolcarbonsäure-äthylester 634.  
 — essigsäurenitril 548.  
 — methansulfonsäure 775.  
 Bisdibromaminophenylcyanisobuttersäure 572.

Bis- siehe auch Di-

- Bisdicarbomethoxyphenyl-  
 formamidin 554.  
 — harnstoff 555.  
 — oxamid 554.  
 Bisdimethoxy-äthylamino-  
 äthylbenzalacetone 297.  
 — methylaminoäthylbenzal-  
 acetone 296.  
 Bisdimethylamino-acetamino-  
 benzophenon 101, 102.  
 — anilindiphenyllessigsäure-  
 nitril 540.  
 — anthrachinon 205.  
 — anthrarufin 290.  
 Bisdimethylaminobenzal-  
 acetone 119.  
 — acetophenon 117.  
 — benzidin 35.  
 — cyclohexanon 122.  
 — cyclopentanon 122.  
 Bisdimethylamino-benzal-  
 dazin 25, 36.  
 — benzaldehyd 40.  
 — benzaldehydhydrazon 41.  
 — benzaldehydsemicarbazone  
 41.  
 Bisdimethylaminobenzal-di-  
 benzylketon 130.  
 — hydrazin 25, 36, 41.  
 — malonsäureäthylesternitril  
 564.  
 — malonsäuredinitril 564.  
 — phenylendiamin 35.  
 Bisdimethylaminobenzamino-  
 benzophenon 102.  
 Bisdimethylaminobenzhydri-  
 lacetessigsäureäthylester  
 668.  
 — acetessigsäureäthylester-  
 bisjodmethylat 668.  
 — acetone 111.  
 — acetophenon 124.  
 — acetylacetone 176.  
 — aminobenzoesäure 357,  
 436.  
 — anthranilsäure 357.  
 — benzaldehyd 124.  
 — benzoylacetone 230.  
 — benzoylessigsäureäthyl-  
 ester 669.  
 — chinon 231.  
 — chinonoxim 227.  
 — essigsäure 543.  
 — malonsäure 572.  
 — naphthalinsulfinsäuredi-  
 sulfonsäure 883.  
 — naphthalinsulfinsäuresul-  
 fonsäure 883.  
 — naphthochinon 230.  
 — propionsäure 543.  
 Bisdimethylamino-benzil 174.  
 — benzoessäurebishydroxy-  
 methylat 454.  
 Bisdimethylaminobenzo-  
 phenon 87, 88, 89.  
 Bisdimethylaminobenzo-  
 phenon-bishydroxy-  
 methylat 97.  
 — imid 91.  
 — methylphenylimonium-  
 hydroxyd 94.  
 — oxim 97.  
 Bisdimethylaminobenzoyl-  
 benzol 228.  
 — triphenylmethan 128.  
 Bisdimethylamino-bisbenz-  
 aminobenzophenon 102.  
 — chalkon 117.  
 — chinon 138.  
 — cyanzimtsäureäthylester  
 564.  
 — dibenzalacetone 119.  
 Bisdimethylaminodimethyl-  
 aminobenzoyltriphenyl-  
 carbinol 245.  
 — aminobenzoyltriphenyl-  
 methan 246.  
 — benzophenon 110.  
 Bisdimethylaminodinitrosul-  
 foanilnotriphenylme-  
 thansulfonsäure 773.  
 Bisdimethylaminodiphenyl-  
 essigsäure 540.  
 — glykolsäure 630.  
 — malonsäurediäthylester  
 569.  
 — malonsäuredimethylester  
 569.  
 — methandisulfonsäure 796.  
 — methansulfonsäure 771,  
 772.  
 — stilbendisulfonsäure 799.  
 — sulfonsäure 770.  
 Bisdimethylamino-formyltri-  
 phenylmethan 124.  
 — fuchson 123.  
 — methylanilindiphenyl-  
 essigsäurenitril 541.  
 — methylsulfobenzylamino-  
 triphenylcarbinolsulfon-  
 säure 855.  
 Bisdimethylaminomethyltri-  
 phenylcarbinol-disulfon-  
 säure 857.  
 — sulfonsäure 857.  
 Bisdimethylaminomethyltri-  
 phenylmethan-disulfon-  
 säure 798.  
 — sulfinsäure 679.  
 — sulfinsäuresulfonsäure 883.  
 — sulfonsäure 776, 777.  
 Bisdimethylaminonitro-  
 phenylzimtsäurenitril  
 546.  
 — sulfoanilnotriphenyl-  
 methansulfonsäure 773.  
 Bisdimethylaminophenyl-  
 anthron 129.  
 — azimethylen 25, 36.  
 — dioxynaphthochinonyl-  
 methan 294.  
 — disulfoaminonaphthyl-  
 methan 799.  
 — disulfonaphthylcarbinol  
 857.  
 — isobernsteinsäure 572.  
 — isobuttersäure 543.  
 — naphthochinonylcarbinol  
 281.  
 — naphthochinonylmethan  
 230.  
 — propionsäure 543.  
 — propiophenon 124.  
 — sulfoaminonaphthyl-  
 methan 778.  
 Bisdimethylamino-sulfo-di-  
 aminoanilnotriphenyl-  
 methansulfonsäure 773.  
 — thiobenzophenon 100.  
 Bisdimethylaminotriphenyl-  
 carbinol-carbonsäure-  
 methylester 633.  
 — sulfonsäure 855, 856.  
 Bisdimethylaminotriphenyl-  
 essigsäure-äthylester 548.  
 — nitril 548.  
 Bisdimethylaminotriphenyl-  
 methan-carbonsäure 549.  
 — sulfonsäure 774, 775.  
 Bisdinitro-anthrachinonyl-  
 amin 190.  
 — benzoylphenylphenylen-  
 diamin 80.  
 — phenylaminophenolsulfon-  
 säure 808.  
 Bisformaminoisophthalsäure  
 557.  
 Bismethoxy-anilinochinon  
 142.  
 — anilinochinonbismethoxy-  
 anil 142.  
 — anthrachinonylaminoan-  
 thrachinon 271.  
 — anthrachinonylsuccinamid  
 270.  
 — carboxyphenylmalonamid  
 584.  
 — phenyliminodiessigsäure-  
 dinitril 599.  
 — sulfophenyloxamid 809,  
 815.  
 Bismethylacetylaminooanthra-  
 chinon 207.  
 Bismethylamino-äthylbenzal-  
 acetone 120.  
 — äthylidibenzalacetone 120.  
 — anthrachinon 198, 206,  
 213.

- Bismethylamino-anthra-  
 chinonsulfonsäure 865.  
 — anthrachinonylamino-  
 anthrachinon 212, 216.  
 — anthrachinonylsuccin-  
 amid 201, 208.  
 — anthrarufin 290.  
 — benzophenon 89.  
 — benzophenonimid 89.  
 Bismethylaminodimethyl-  
 benzophenon 110.  
 — benzophenonimid 110.  
 — chinon 152.  
 — thiobenzophenon 111.  
 Bismethylamino-ditoluidino-  
 anthrachinon 218.  
 — methylchinon 150.  
 — methylisopropylchinon  
 153.  
 — thymochinon 153.  
 — toluchinon 150.  
 — xylochinon 152.  
 Bismethyl-anthrachinonyl-  
 phenylendiamin 222.  
 — benzoylamino benzophenon  
 99.  
 — benzylaminobenzophenon  
 99.  
 — carboxyphenylbrenztrau-  
 bensäureamidin 486.  
 — cyanaminobenzophenon  
 99.  
 Bismethylenaminostilben-  
 dicarbonsäure 573.  
 Bismethyl-nitrosaminobenzos-  
 phenon 99.  
 — sulfobenzylaminotriphe-  
 nylcarbinolsulfonsäure  
 856.  
 Bisnaphthylaminonaphtho-  
 chinon naphthylimid 172.  
 Bisnitroaminobenzoyl-äthyl-  
 lendiamin 376.  
 — hydrazin 416, 440.  
 Bisnitroanilino-anthrachinon  
 199.  
 — chinon 139.  
 Bisnitroanthrachinonyl-adi-  
 pinsäurediamid 188.  
 — aminoanthrachinon 206.  
 — maleinsäurediamid 189.  
 — succinamid 188, 189.  
 Bisnitro-methylanilinochinon  
 142.  
 — sulfonaphthylamin 747.  
 — sulfophenylloxamid 709.  
 Bisoxyl-äthylaminocampher  
 12.  
 — aminocarboxyphenylharn-  
 stoff 587.  
 — anilinochinon 142.  
 Bisoxyanthrachinonyladipin-  
 säurediamid 270.  
 Bisoxyanthrachinonyl-amin  
 270.  
 — aminoanthrachinon 273.  
 — phenylendiamin 276.  
 — succinamid 270.  
 Bisoxycarboxyphenyl-harn-  
 stoff 578, 584.  
 — malonamid 584.  
 — oxamid 583.  
 Bisoxylisopropylcarboxyphe-  
 nyl-allophanesäureäthyl-  
 ester 626.  
 — harnstoff 626.  
 Bisoxysulfonaphthyl-äthylen-  
 diamin 828.  
 — amin 827, 831.  
 — guanidin 823, 826, 831,  
 835.  
 — harnstoff 823, 826, 831.  
 — thioharnstoff 827.  
 — ureidotoluolsulfonsäure  
 826.  
 Bisphenacetylbenzylamin  
 109.  
 Bisphenacylbenzyl-acetamid  
 109.  
 — amin 108.  
 — naphthylamin 109.  
 Bisphenyl-sulfonaminophenyl-  
 äthan 46.  
 — ureidoisophthalsäuredi-  
 äthylester 558.  
 — ureidoterephthalsäuredi-  
 äthylester 560.  
 Bissalicylaminostilbendi-  
 carbonsäure 573.  
 Bissulfoamino-naphthyl-  
 methan 799.  
 — phenylharnstoff 716.  
 Bissulfo-anilinodimethoxydi-  
 phenochinon 706.  
 — benzylanilinsulfonsäure  
 731.  
 — dimethylbenzylsuccinamid  
 738.  
 — methylanilinoanthrachini-  
 non 722, 725.  
 — naphthylamin 750, 763,  
 765.  
 — naphthylharnstoff 743.  
 — phenylloxamid 703.  
 Bordeaux 741.  
 Bornylcampherharnstoff 14.  
 Brenzcatechinaminobenzoat  
 319.  
 Brillantgrünleuko-cyanid 548.  
 — sulfonsäure 775.  
 Brillantponceau 4 R 741.  
 BRÖNNERSche Säure 760.  
 Bromacetamino-acetophenon  
 45.  
 — anthrachinon 185.  
 — benzoessäure 370.  
 Bromacetamino-benzonitril  
 370.  
 — benzylcyanid 458.  
 — chinon 137.  
 — hydrozimtsäure 492.  
 — naphthochinon 170.  
 — phenyllessigsäure 458.  
 — phenylpropionsäure 492.  
 — propiophenon 60.  
 Bromacetoxyacetamino-me-  
 thylbenzoessäure 601.  
 — toluylsäure 601.  
 Bromacetyl-amino-acetophe-  
 non 48.  
 — benzophenon 78, 85.  
 — propiophenon 60.  
 Bromacetyl-anthranilsäure  
 370.  
 — anthranilsäurenitril 370.  
 Bromäthylaminoindeon 74.  
 Bromamino-äthylamino-  
 anthrachinonsulfonsäure  
 865.  
 — alizarin 286.  
 — anilinoanthrachinon 197,  
 202.  
 — anilinonaphthochinon 171.  
 — anissäure 598.  
 — anthrachinon 185, 195.  
 — anthrachinonylamino-  
 toluolsulfonsäure 725.  
 — aurin 279.  
 — benzaldehyd 27.  
 — benzoessäure 369, 370, 413.  
 — benzoldieulfonsäure 779.  
 — benzolsulfonsäure 684, 692,  
 693.  
 — campher 17.  
 — cuminsäure 513.  
 — dianilinoanthrachinon 217.  
 — diphenyldisulfonsäure 794.  
 — ditoluidinoanthrachinon  
 217.  
 — hydrozimtsäure 491, 492.  
 — isopropylbenzoessäure 513.  
 Bromaminomethyl-anthra-  
 chinon 223.  
 — benzoessäure 487.  
 — chinon 146, 149.  
 Bromamino-naphthochinon  
 170.  
 — naphthochinonimid 170.  
 — naphthylaminoanthra-  
 chinon 197.  
 Bromaminophenyl-essigsäure  
 456, 458, 459, 476.  
 — glyoxylsäure 650.  
 — propionsäure 491, 492.  
 Bromamino-propiophenon  
 60.  
 — salicylsäure 586.  
 — sulfomethylanilinoanthra-  
 chinon 725.



- Bromamino-toluchinon 146, 149.  
 — toluidinoanthrachinon 197, 202.  
 — toluolsulfonsäure 722, 723, 725, 727.  
 — toluylsäure 487.  
 — xylidinoanthrachinon 203.  
 — xylolsulfonsäure 735, 737.  
 Brom-anilaminsäure 250.  
 — anilindisulfonsäure 779.  
 Bromanilino-acetophenon 51, 56.  
 — anthrachinon 179, 192.  
 — dimethylcyclohexenon 6.  
 — methylanthrachinon 222.  
 — naphthochinon 163, 170.  
 — naphthochinonbromanil 165.  
 — phenyllessigsäurenitril 465.  
 — propiophenon 62.  
 — toluidinoanthrachinon 202.  
 Brom-anilinsulfonsäure 684, 692, 693.  
 — anthranilsäure 369, 370.  
 Brombenzoylamino-benzophenon 85.  
 — propiophenon 60.  
 Brom-benzylaminonaphthochinon 171.  
 — bromanilinonaphthochinon 171.  
 — carboxymethylamino-benzolsulfonsäure 684.  
 — chinizarinblau 272.  
 — cyanbenzylanilin 465.  
 — cyanbenzyl-naphthylamin 468.  
 Bromcyanmethyl-amino-benzoesäure 371.  
 — aminobenzoesäuremethylester 371.  
 — anthranilsäure 371.  
 — anthranilsäuremethylester 371.  
 Bromdesylanilin 103.  
 Bromdiamino-anthrachinon 202.  
 — anthrarufinsulfonsäure 873.  
 — benzolsulfonsäure 718.  
 — chryszinsulfonsäure 875.  
 — phenyllessigsäure 476.  
 — toluolsulfonsäure 732.  
 Bromdianilinochinonanil 145.  
 Bromdimethylamino-anthrachinon 186.  
 — zimtsäure 523.  
 Bromdinitro-aminobenzophenon 81, 86.  
 — anilinophenylmalonsäurediäthylester 560.  
 — anilinosalicylsäurenaphthylester 586.  
 Bromdinitrooxyphenyl-aminocarbonsäurenaphthylester 586.  
 Bromdioxy-aminoanthrachinon 286.  
 — aminofuchson 279.  
 — diaminoanthrachinonsulfonsäure 873, 875.  
 — toluidinoanthrachinon 288.  
 Brom-diphenylaminocarbonsäure 328.  
 — ditoluidinoanthrachinon 203.  
 — ditoluidinoisopropylchinon 152.  
 — dixylidinoisopropylchinon 153.  
 — isatinsäure 650.  
 Bromisocapronyl-glycylphenylalanin 503.  
 — leucylphenylalanin 504.  
 — phenylalanin 501.  
 — triglycyltyrosin 616.  
 — tyrosin 614.  
 Brommethoxy-aminobenzoesäure 598.  
 — anilinopropiophenon 237.  
 — methylaminobenzoesäure 589.  
 — phenyldimethoxyamino-phenylacrylsäure 643.  
 Brommethyl-acetyl-amino-anthrachinon 186.  
 — aminoanthrachinon 185, 186.  
 — aminoanthrachinonsulfonsäure 867.  
 — aminomethylanthrachinon 223.  
 Bromnaphthochinonylphenyl-lendiamin 171.  
 Bromnaphthylamino-benzalpropionsäurenitril 525.  
 — isopropylphenyllessigsäurenitril 516.  
 — naphthochinon 171.  
 — phenyllessigsäurenitril 468.  
 — phenylvinyllessigsäurenitril 525.  
 Bromnitroacetamino-benzylcyanid 459.  
 — phenyllessigsäurenitril 459.  
 Bromnitroamino-anthrachinon 190.  
 — benzoesäure 379.  
 — benzophenon 86.  
 — phenyllessigsäure 458.  
 Bromnitro-anilinobenzophenon 86.  
 — anthranilsäure 379.  
 — cyanbenzalamino-benzoesäurediäthylester 370.  
 — cyanbenzalanthranilsäurediäthylester 370.  
 Bromnitro-dimethylamino-anthrachinon 190.  
 — methylaminoanthrachinon 190.  
 Bromoxyamino-anthrachinon 272.  
 — methylbenzoesäure 601.  
 — toluylsäure 601.  
 Bromoxydiäthylamino-methylbenzaldehyd 236.  
 — toluylaldehyd 236.  
 Bromoxydiisocamylamino-methylbenzaldehyd 237.  
 — toluylaldehyd 237.  
 Bromoxymethylanilino-methylbenzaldehyd 237.  
 — toluylaldehyd 237.  
 Brom-oxytoluidinoanthrachinon 272.  
 — phenacylanilin 51, 56.  
 — phenylaminophenylacrylsäure 545.  
 — phenyldimethoxyamino-phenylacrylsäure 639.  
 — phenylendiaminsulfonsäure 718.  
 Bromphenylglycin-carbonsäure 371.  
 — carbonsäurediäthylester 371.  
 — methylestersulfonsäure 684.  
 — nitrilcarbonsäure 371.  
 — nitrilcarbonsäuremethylester 371.  
 — sulfonsäure 684.  
 Bromphenyl-propionylphenylalanin 502.  
 — sulfondimethylaminozimtsäurenitril 628.  
 Brompropionyl-aminobenzophenon 79, 85.  
 — aminopropiophenon 60.  
 — glycyltyrosin 616.  
 — phenylalanin 501.  
 — tyrosin 614.  
 Bromtoluidinopurpuroxanthin 288.  
 Butylanilinophenyläthylketon 70.  
 Butyrylamino-acetophenon 48.  
 — benzoesäure 397.  
 — benzonitril 340; s. auch 397.  
 — benzophenon 78.  
 Butyrylanthranilsäurenitril 340.  
 C.  
 Camphersulfonylamino-acetophenon 49.  
 — benzophenon 85.  
 Campherylamin 10, 17.

- Campheryl-aminocrotonsäure-  
äthylester 16.  
— carbamidsäureäthylester  
14.  
— carbamidsäuremethyl-  
ester 14.  
— carbonimid 16.  
— dithiocarbamidsäure 16.  
— dithiocarbamidsäure-  
methylester 15.  
Campherylglycin-äthylester  
16.  
— bornylester 16.  
— mentylester 16.  
Campheryl-harnstoff 14.  
— iminobuttersäureäthyl-  
ester 16.  
— isocyanat 16.  
— isothiocyant 16.  
— senföl 16.  
— thiocarbamidsäuremethyl-  
ester 14.  
— thioharnstoff 15.  
— urethan 14.  
— urethylan 14.  
Camphoformolaminocarbon-  
säure 674.  
Carbäthoxyäthylamino-  
benzoesäure 435.  
Carbäthoxyamino-aceto-  
phenon 44.  
— benzamid 346, 407.  
— benzoesäure 345, 402.  
— benzoesäureäthylester  
346, 406.  
— benzoesäurecarbäthoxy-  
amidin 408.  
— benzonitril 407.  
— benzophenon 84.  
— benzoylpseudocumol 112.  
— cyclohexancarbonsäure  
300.  
— formylphenylallophan-  
säureäthylester 346.  
— formylphenylcarbäth-  
oxyharnstoff 346.  
— hexahydrobenzoesäure  
300.  
— methylbenzamid 486.  
— methylbenzophenon 106.  
— oxyisopropylbenzoesäure  
626.  
— phenylessigsäure 470.  
Carbäthoxyaminophenyl-  
essigsäure-äthylester  
471.  
— amid 471.  
— amidoxim 472.  
— nitril 472.  
Carbäthoxyamino-phthal-  
säuredimethylester 555.  
— propiophenon 59.  
— salicylsäure 578.  
— toluylsäureamid 486.  
Carbäthoxyanilino-cyanvale-  
riansäureäthylester 435.  
— methylglutarsäureäthyl-  
esternitril 435.  
Carbäthoxy-anthranilsäure  
345.  
— anthranilsäureäthylester  
346.  
— anthranilsäureamid 346.  
— formyltyrosin 613.  
— glycylytyrosin 616.  
— hexahydroanthranilsäure  
300.  
— leucylphenylalanin 504.  
— methylaminobenzoessäure  
347.  
— methylnitrosamino-  
phenylessigsäureäthyl-  
ester 475.  
Carbäthoxyphenyl-acetyl-  
glycin 353.  
— acetylglycinäthylester 353.  
— alaninamid 503.  
— benzoylglycin 353.  
— benzoylglycinäthylester  
353.  
— carbäthoxyglycin 354.  
— carbäthoxyglycinäthyl-  
ester 354.  
— carbamidsäureoxyphenyl-  
ester 434.  
— carbomethoxyglycin-  
äthylester 354.  
Carbäthoxyphenylglycin-  
äthylestercarbonsäure  
354.  
— carbonsäureäthylester 354.  
— carbonsäurediäthylester  
354.  
Carbäthoxyphenyl-harnstoff  
406.  
— propionylglycinäthylester  
353.  
— sulfamidsäure 363, 411,  
437.  
— thioharnstoff 346.  
— urethan 346, 406.  
Carbäthoxytyrosinamid 615.  
Carbaminy-phenylalanin 502.  
— tyrosin 615.  
Carbanilid-carbonsäure 345,  
403, 434.  
— carbonsäureanilid  
321 Anm., 407, 434.  
— dicarbonsäure 345, 403,  
434.  
Carbaniliddicarbonsäure-  
biscarboxymethylamid  
407.  
— diäthylester 406.  
— diamid 407.  
— dimethylester 406, 434,  
555.  
— dinitril 407.  
— dipropylester 434.  
Carbanilid-sulfonsäure 704.  
— sulfonsäureäthylester 704.  
— tetracarbonsäuretetra-  
methylester 555.  
Carbanilsäureäthylester-  
carbonsäure 345, 402.  
— carbonsäureamid 346, 407.  
— carbonsäurenitril 407.  
— dicarbonsäuredimethyl-  
ester 555.  
Carbanilsäurecarbonsäure 344.  
Carbanilsäurecarbonsäure-  
diäthylester 346, 406.  
— dimethylester 346.  
Carbanilsäuremethylester-  
carbonsäure 344.  
— sulfonsäure 703.  
Carbanilsäuresulfonsäure 703.  
Carbomethoxyamino-benzoe-  
säure 344.  
— benzoesäuremethylester  
346.  
— benzolsulfonsäure 703.  
— benzophenon 84.  
— cyclohexylessigsäure 302.  
— methylbenzophenon 105,  
106.  
— phenoxyessigsäureamid  
594.  
— phenylessigsäure 470.  
Carbomethoxyanilino-butyr-  
aldehydcarbometh-  
oxyanil 357.  
— formylphthalamidsäure-  
methylester 346.  
Carbomethoxy-anthranil-  
säure 344.  
— anthranilsäuremethylester  
346.  
Carbomethoxychloracetyl-  
tyrosin 614.  
— tyrosylglycinäthylester  
621.  
— tyrosylglycylalanin-  
methylester 622.  
Carbomethoxy-formyltyrosin  
613.  
— methylaminobenzoessäure  
347.  
— methylnitrosaminophenyl-  
essigsäuremethylester  
475.  
Carbomethoxyphenyl-acetyl-  
glycinmethylester 353.  
— alanin 502.  
— carbamidsäuremethyl-  
ester 346.  
— carbomethoxybenzoyl-  
harnstoff 346.  
— glycin-carbonsäurediäthyl-  
ester 354.  
— harnstoff 406, 434.  
— sulfamidsäure 363, 411,  
437.

- Carbomethoxysulfanilsäure 703.  
 Carbonyl-aminobenzophenon 84.  
 — bisaminobenzoessäure 345, 403, 434.  
 Carbonylbisaminobenzoessäure-äthylester 406.  
 — diamid 407.  
 — methylester 406, 434.  
 — propylester 434.  
 Carbonylbisamino-benzonitril 407.  
 — hippursäure 407.  
 — naphthalinsulfonsäure 743.  
 — naphtholsulfonsäure 823, 826, 831.  
 — oxyisopropylbenzoessäure 626.  
 — phthalsäuredimethylester 555.  
 — salicylsäure 578, 584.  
 Carbonylbisdiamino-benzolsulfonsäure 716.  
 — salicylsäure 587.  
 Carbonyl-dianthranilsäure 345.  
 — dinaphthionsäure 743.  
 — dityrosin 615.  
 — glycintyrosin 615.  
 Carboxy-acetyl-anthranoyl-anthranilsäure 359.  
 — äthylaminophenylessigsäure 472.  
 Carboxyamino-benzoessäure 344.  
 — benzolsulfonsäure 703.  
 — dihydrocampholytsäureamid 307.  
 — lauronsäureamid 307.  
 Carboxyanilinochinon 335.  
 Carboxyanilinocrotonsäure-äthylester 410.  
 — carboxyanilid 436.  
 — nitril 410, 435.  
 Carboxyanilino-essigsäure 348, 435.  
 — essigsäurecarboxyanilid 358.  
 — malonsäurediäthylester 355.  
 — naphthalinsulfonsäure 743, 747, 749, 762, 766.  
 — naphthochinon 335.  
 — phenylessigsäure 473.  
 Carboxyanilinophenylessigsäure-äthylester 473.  
 — amid 473.  
 — nitril 473.  
 Carboxy-anilinopropionitril 354.  
 — anthranilsäure 344.  
 Carboxybenzaminobenzylmalonsäure 562.  
 Carboxybenzamino-dibromphenylisobernsteinsäure 562.  
 — phenylessigsäure 470.  
 — phenylisobernsteinsäure 562.  
 — phthalsäuredimethylester 555.  
 Carboxy-benzoyldibromphenylalanin 505.  
 — benzoyljodphenylalanin 506.  
 — benzylaminonaphthoesäure 534.  
 — benzylphthalamidsäure 470, 483, 489.  
 Carboxymethylamino-benzoesäuresulfonsäure 879.  
 — benzolsulfonsäure 683.  
 — naphthoesäure 534.  
 — naphtholdisulfonsäure 842.  
 — naphtholsulfonsäure 827, 831, 849.  
 — phenylessigsäure 472.  
 — toluolsulfonsäure 726, 730.  
 Carboxynaphthylamino-essigsäure 534.  
 — phenylessigsäure 534.  
 Carboxynaphthylglycin 534.  
 Carboxyphenyl-acetyl-glycin 352.  
 — acetyl-glycinäthylester 353.  
 — alaninnitril 354.  
 — benzoylglycin 353.  
 — benzylglycin 352.  
 — carbäthoxyglycinäthylester 354.  
 — carbamidsäure 344.  
 — carbamidsäuremethylester 344.  
 — cyanamid 404.  
 — cyanformamidin 399.  
 — glycin 348, 435.  
 — glycincarboxyanilid 358.  
 — guanidin 345, 404.  
 — harnstoff 345, 402, 434.  
 — iminoacetylsemicarbazid 355.  
 — iminobuttersäureäthylester 410.  
 — iminobuttersäurecarboxyanilid 436.  
 — iminobuttersäurenitril 410, 435.  
 — iminodiessigsäure 354.  
 — isothiocyant 408.  
 — leukauramin 357, 436.  
 — malonamidsäureäthylester 400.  
 — naphthionsäure 743.  
 — naphthylaminsulfonsäure 743, 747, 749, 762, 766.  
 — naphthylguanidin 405.  
 Carboxyphenyl-oxamid 398.  
 — oxamidsäure 342, 398.  
 — oxamidsäureäthylester 343, 398.  
 — phthalamidsäure 433.  
 — senföl 408.  
 — succinamid 344, 401.  
 — succinamidsäure 344, 400, 433.  
 — succinamidsäureäthylester 401.  
 — tartramidsäure 409.  
 — thioharnstoff 405.  
 — urethan 345, 402.  
 Carboxysulfanilsäure 703.  
 Carboyl (Bezeichnung) 304.  
 Carbylaminobenzophenon 83.  
 Carvomenthennitrolbenzylamin 1.  
 Caryophyllennitrolbenzylamin 21.  
 Chinisatinsäure 669.  
 Chinizarin-amid 268.  
 — blau 269.  
 — grün 199.  
 — grünsulfonsäure 869.  
 Chinon-carboxynaphthylimidoxim 535.  
 — disulfonaphthylimidoxim 784.  
 — phenylmethid, Aminoderivat des 102.  
 — sulfoacetaminoaniloxim 715.  
 Chinonyl-aminobenzoessäure 335.  
 — anthranilsäure 335.  
 Chinonylen-bisaminobenzoessäure 357.  
 — dianthranilsäure 357.  
 Chloracetamino-acetophenon 43, 49; s. auch Chloracetylaminacetophenon.  
 — anthrachinon 181, 183, 184, 194.  
 — benzaldehyd 29.  
 — benzoessäure 338, 365, 366, 412, 438.  
 Chloracetaminobenzoessäure-äthylester 432.  
 — methylester 339, 366, 396, 432.  
 Chloracetamino-benzophenon 79, 85.  
 — chinon 137.  
 — cuminsäuremethylester 514.  
 — cyclohexancarbonsäure-äthylester 301.  
 — hexahydrobenzoessäure-äthylester 301.  
 — isopropylbenzoessäuremethylester 514.  
 — methylanthrachinon 223.

- Chloracetamino-methyl-  
   benzoesäure 483.  
 — methylzimsäure 527.  
 — naphthalinsulfonsäure 750.  
 — naphthochinon 155.  
 — salicylsäure 583.  
 — salicylsäureäthylester 583.  
 — salicylsäuremethylester  
   578, 583.  
 — zimsäuremethylester 521,  
   522.  
 Chlor-acetessigsäurecarboxy-  
   anilid 436.  
 — acetoacetylaminobenzoe-  
   säure 436.  
 — acetyläthylaminobenzoe-  
   säure 433.  
 Chloracetylalanyl-glycyl-  
   tyrosin 617.  
 — glycylytyrosinmethylester  
   617.  
 — tyrosin 618.  
 Chloracetylamino-aceto-  
   phenon 48; s. auch Chlor-  
   acetaminoacetophenon.  
 — benzophenon 78, 84.  
 — methylbenzophenon 106.  
 — propiophenon 60.  
 Chloracetyl-anilinoaceto-  
   phenon 54.  
 — anthranilsäure 338, 365,  
   366.  
 — anthranilsäuremethylester  
   339, 366.  
 — benzylaminocarbonsäure  
   483.  
 — glycylyjodphenylalanin 506.  
 — glycylyphenylalanin 503.  
 — jodphenylalanin 506.  
 — naphthylaminsulfonsäure  
   750.  
 — phenylalanin 498, 501.  
 — tyrosin 614.  
 — tyrosinäthylester 614.  
 — tyrosylglycin 621.  
 Chloräthoxy-aminobenzol-  
   sulfonsäure 813.  
 — bisdimethylaminochinon  
   251.  
 — bismethylaminochinon  
   251.  
 — dianilinochinon 251.  
 Chloräthylamino-benzaldehyd  
   38.  
 — indenon 74.  
 — methylbenzaldehyd 58.  
 — naphthochinon 168.  
 — toluylaldehyd 58.  
 Chloral-aminobenzonitril 394.  
 — anthranilsäure 333.  
 — dianthranilsäure 333.  
 Chloramin-blau HW 829.  
 — grün 841.  
 Chloramino-acetophenon 49.  
 — anisolsulfonsäure 813.  
 Chloramino-anthrachinon 183,  
   184, 194.  
 — aurin 279.  
 — benzaldehyd 27, 38.  
 — benzoesäure 365, 366, 412,  
   438.  
 — benzoesäuresulfonsäure  
   880.  
 — benzolsulfonsäure 683, 691,  
   707.  
 — benzophenon 79, 85.  
 — benzophenoncarbonsäure  
   661.  
 — benzoylbenzoesäure 661.  
 — dimethylaminobenzophenon  
   88.  
 Chloraminomethyl-aceto-  
   phenon 63, 64.  
 — anthrachinon 222, 223.  
 — benzaldehyd 58.  
 — benzoesäure 486, 487.  
 — chinon 146, 149.  
 Chloramino-naphthalin-  
   disulfonsäure 793.  
 — naphthalinsulfonsäure 739,  
   747, 750, 754, 760, 763,  
   765, 766.  
 — naphthoesäure 534.  
 — phenetolsulfonsäure 813.  
 — phenolsulfonsäure 810,  
   811, 812, 814, 815.  
 — phenylglyoxylsäure 650.  
 — phenyltartronsäure 642.  
 — propiophenon 60.  
 — salicylsäure 578.  
 — toluchinon 146, 149.  
 — toluolsulfonsäure 725, 730.  
 — toluylaldehyd 58.  
 — toluylsäure 486, 487.  
 — trimethylacetophenon 68.  
 Chloranilaminsäure 250.  
 Chloranilino-acetophenon 51,  
   56.  
 — benzoesäure 365.  
 — benzylacetylaceton 155.  
 — campher 12.  
 — menthanon, Oxim des 2.  
 — naphthochinon 168, 169,  
   172.  
 Chloranilinonaphthochinon-  
   anil 168.  
 — chloranil 164.  
 — sulfonsäure 863.  
 Chloranilino-naphtholdisul-  
   fonsäure 842.  
 — phenylessigsäure 475.  
 Chloranilinophenylessigsäure-  
   äthylester 463.  
 — nitril 475.  
 Chloranilino-propiophenon 61.  
 — tetrahydrocarvoxim 2.  
 Chlor-anilinsulfonsäure 683,  
   691, 707.  
 — anthrachinonylurethan  
   194.  
 Chlor-anthranilsäure 365, 366  
 — azophenin 141.  
 Chlorbenzamino-acetophenon  
   49; s. auch Chlorbenzoyl-  
   aminacetophenon.  
 — anthrachinon 183, 184.  
 — benzophenon 85.  
 — methylanthrachinon 223.  
 Chlorbenzolsulfonylamino-  
   acetophenon 49.  
 — benzophenon 85.  
 — propiophenon 60.  
 Chlorbenzoylamino-aceto-  
   phenon 48; s. auch Chlor-  
   benzaminoacetophenon.  
 — benzophenon 78, 84.  
 — propiophenon 60.  
 Chlorbenzylamino-mentha-  
   non, Oxim des 2.  
 — tetrahydrocarvoxim 2.  
 Chlorbisacetamino-benzoe-  
   säure 454.  
 — chinon 143.  
 Chlorbis-carboxyanilinohydro-  
   chinondibenzoat 357.  
 — dimethylaminotriphenyl-  
   methansulfonsäure 774.  
 Chlorbrom-anilinonaphtho-  
   chinon 168.  
 — methylanilinonaphtho-  
   chinon 169.  
 Chlorchlor-acetylamino-  
   acetophenon 49.  
 — acetylaminobenzophenon  
   79, 85.  
 — anilinophenylessigsäure-  
   nitril 475.  
 — benzoylaminobenzophenon  
   85.  
 — cyanbenzylanilin 475.  
 — propionylaminobenzophenon  
   85.  
 Chlorcyanbenzyl-anilin 475.  
 — naphthylamin 468.  
 — toluidin 475, 476.  
 Chlorcyanmethyl-amino-  
   benzoesäure 366.  
 — anthranilsäure 366.  
 Chlordiäthylamino-  
   benzaldehyd 38.  
 Chlordiamino-benzoesäure  
   454.  
 — benzolsulfonsäure 718.  
 — benzylsulfonsäure 734.  
 — chinon 143.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
   356.  
 — toluolsulfonsäure 734.  
 Chlordianilino-chinon 143.  
 — chinonanil 143.  
 Chlordibromaminobenz-  
   aldehyd 29.  
 Chlordimethylamino-acet-  
   aminobenzophenon 88.  
 — anthrachinon 183.

- Chlordimethylamino-benzaldehyd 38.  
 — benzoessäure 438.  
 — indenon 74.  
 — naphthochinon 168.  
 Chlor-dinitrodiphenylamin-carbonsäure 329, 366.  
 — dioxyaminofuchson 279.  
 — dioxychinonanil 249.  
 — diphenylamin-carbonsäure 328, 365.  
 — isatinsäure 650.  
 — methoxyaminobenzol-sulfonsäure 813.  
 Chlormethylamino-anthra-chinon 183, 184.  
 — benzoessäure 365, 366.  
 — indenon 74.  
 — methylbenzaldehyd 58.  
 — naphthochinon 168.  
 — toluylaldehyd 58.  
 Chlormethyl-anthrachinonyl-aminomethylanthra-chinonylamin 223.  
 — anthranilsäure 365, 366.  
 — formylaminobenzoessäure 366.  
 — formylanthranilsäure 366.  
 Chlornaphthylamin-disulfon-säure 793.  
 Chlornaphthylamino-benzal-propionsäurenitril 525.  
 — isopropylphenylessigsäure-nitril 516.  
 — phenylessigsäurenitril 468.  
 — phenylvinylessigsäure-nitril 525.  
 Chlornaphthylaminsulfon-säure 739, 747, 750, 754, 760, 763, 765, 766.  
 Chlornitro-acetaminomethyl-acetophenon 64.  
 — acetaminotrimethyl-acetophenon 68.  
 — äthoxyaminobenzonitril 587.  
 — aminobenzolsulfonsäure 688, 695, 710.  
 — aminophenolsulfonsäure 811, 816.  
 Chlornitroanilino-benzol-sulfonsäure 710.  
 — chinon 138.  
 — methylanthrachinon 222.  
 — naphthochinon 168.  
 Chlornitroanilinsulfonsäure 688, 695, 710.  
 Chlornitrodimethylamino-benzalanilin 40.  
 — benzaldehyd 40.  
 — benzaldehydanil 40.  
 — benzaldoxim 40.  
 Chlornitrodiphenylamin-sulfonsäure 686, 710.  
 Chlornitro-methylanilino-naphthochinon 169.  
 — nitrooxyanilinochinon 138.  
 — phenacylanilin 51, 56.  
 Chloroxy-acetaminoacetophenon 235.  
 — äthoxyanilinochinon 282.  
 Chloroxyamino-acetophenon 235.  
 — anthrachinon 271.  
 — benzophenon 240.  
 — chinonimid 249.  
 — methylbenzophenon 241.  
 Chloroxyanilino-chinon 249.  
 — chinonanil 249.  
 — naphthacenchinon 279.  
 — phenyliminomethylchinon 283.  
 Chloroxy-benzaminoanilino-chinon 250.  
 — chinonylbenzoylphenylen-diamin 250.  
 — diketoanilinodihydrobenz-aldehydanil 283.  
 — toluidinonaphthacen-chinon 280.  
 Chlorphenacyl-acetylanilin 54.  
 — anilin 51, 56.  
 Chlor-phenylanthranilsäure 365.  
 — phenylendiaminsulfon-säure 718.  
 Chlorphenyl-glycincarbon-säure 366.  
 — glycin-nitril-carbonsäure 366.  
 — nitrosaminonaphtho-chinon 169.  
 — sulfondimethylaminozimtsäurenitril 627.  
 Chlorpropionylamino-acetophenon 48, 49.  
 — benzophenon 78, 84, 85.  
 — propiophenon 60.  
 Chlorsulfoaminobenzoessäure 880.  
 Chlortoluidino-anthrachinon 183, 184.  
 — naphthochinon 169.  
 — phenylessigsäure 476.  
 Chlortoluidinophenylessig-säure-amid 475; s. auch 476.  
 — nitril 475; s. auch 476.  
 Chlortoluolsulfonylamino-acetophenon 49.  
 — benzophenon 85.  
 Chromotrop 8 B 741.  
 Chrysammidsäure 274.  
 Chrysanssäure 445.  
 Chrysazinamid 273.  
 Cinnamalamino-benzoessäure 334.  
 — cinnamalacetophenon 119.  
 — salicylsäure 582.  
 Cinnamal-anthranilsäure 334.  
 — semicarbazid 935.  
 Cinnamenyl- s. Styryl-.  
 Cinnamoyl-ameisensäure-benzoylanilid, Benzoyl-anilid des 84.  
 — aminoacetophenon 44.  
 — aminobenzoessäure 342, 398, 433.  
 — anthranilsäure 342.  
 — phenylalanin 502.  
 Cinnamylden- s. Cinnamal-.  
 Citraconsäure-methoxycarboxyanilid 584.  
 — oxycarboxyanilid 584.  
 Clävesche Naphthylamin-sulfonsäure 757, 758, 765.  
 Columbia-grün 698.  
 — schwarz 765.  
 Cosaprin 702.  
 Cuminalamino-benzoessäure 430.  
 — cuminalacetophenon 119.  
 — isopropylchalkon 119.  
 Cyanäthylamino-cycloheptan-carbonsäureäthylester 302.  
 — phenylessigsäureäthylester 473.  
 Cyan-aminobenzoessäure 404.  
 — aminophenylessigsäure 457.  
 — anilinoessigsäure 352.  
 Cyanbenzyl-acetylphenylen-diamin 474.  
 — amin 462, 478, 483, 488.  
 — aminooessigsäureäthylester 472.  
 — aminophenol 469.  
 — anilin 464, 479, 483, 488.  
 — anisidin 468, 469.  
 — anthranilsäure 473.  
 — bromnaphthylamin 468.  
 — chlornaphthylamin 468.  
 — glycinäthylester 472.  
 — harnstoff 472.  
 — naphthylamin 468.  
 — phenetidin 469.  
 — phthalamidsäure 483, 489.  
 — toluidin 466, 467.  
 — urethan 472.  
 Cyan-carbanilid 347, 407.  
 — formaminobenzoessäure 398.  
 Cyanmethylester-amino-benzoessäuremethylester 353.  
 — anthranilsäuremethylester 353.  
 Cyanmethylanino-benzoessäure 349, 408, 435.  
 — benzoessäureäthylester 351.  
 — benzoessäuremethylester 350.  
 — naphthalinsulfonsäure 743.

Cyanmethyl-anthranilsäure 349.  
 — anthranilsäureäthylester 351.  
 — anthranilsäuremethylester 350.  
 — naphthionsäure 743.  
 Cyan-oxanilid 344, 400.  
 — oxanilsäure 343.  
 — oxanilsäureäthylester 400.  
 Cyanphenyl-benzolsulfamid 411.  
 — glycin 352.  
 — harnstoff 347, 407.  
 — oxamid 400.  
 — oxamidsäure 343.  
 — oxamidsäureäthylester 400.  
 — succinamidsäure 401.  
 — urethan 407.  
 Cyan-succinanilsäure 401.  
 — thiocarbanilid 347, 408.  
 Cyclo-geraniolennitrolbenzylamin 1.  
 — hexylglycin 302.  
 — hexyldenaminobenzoesäure 334.  
 — hexyldenanthranilsäure 334.

## D.

*δ*-Säure = Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763).  
 DAHLSCHE Naphthylamin-disulfonsäure 788, 790.  
 — monosulfonsäure 748, 750, 760.  
 Damascecin 588.  
 Damascecin S 588.  
 Damascecinssäure 588.  
 Damascecinssäuremethylester 588.  
 Desylacet-anilid 104.  
 — toluidid 104.  
 Desylacetyl-aminobenzoesäure 340.  
 — anthranilsäure 340.  
 Desyl-amin 103.  
 — aminobenzoesäure 335.  
 — anilin 103.  
 — anthranilsäure 335.  
 — phthalamidsäure 104.  
 — toluidin 103.  
 Di- s. auch Bis-.  
 Diacetamino- s. Bisacetamino- bzw. Diacetyl-amino-.  
 Diacetoxybisacetaminoterephthalsäurediäthylester 645.  
 Diacetylaminocanthrachinon 194.

Diacetyl-amino-benzoesäuremethylester 340.  
 — benzolsulfonsäureamid 683.  
 — benzyloxyanilid 457.  
 — isopropenylbenzoesäure 528.  
 — methylanthrachinon 222.  
 — naphthalinsulfonsäureamid 747.  
 — naphthoesäure 536.  
 Diacetylaminophenyl-auramin 96.  
 — essigsäurenitril 457.  
 Diacetyl-anilinsulfonsäureamid 683.  
 — anthranilsäuremethylester 340.  
 — benzidinsulfonsäure 771.  
 — naphthylaminsulfonsäureamid 747.  
 — nitroacetaminobenzoylhydrazin 417, 440.  
 Diäthoxy-benzaminoacetophenon 255.  
 — benzidindisulfonsäure 859.  
 — diaminodiphenyldisulfonsäure 859.  
 Diäthyl-äthylenbisaminobenzoesäureäthylester 410.  
 — aminoanthrachinon 192.  
 Diäthylaminobenzal-aceton 72.  
 — anilin 36.  
 — campher 75.  
 Diäthylaminobenzaldehyd 36.  
 Diäthylaminobenzaldehydanil 36.  
 — dimethylaminoanil 37.  
 — semicarbazon 37.  
 — thiosemicarbazon 37.  
 Diäthylaminobenzaldoxim 37.  
 Diäthylaminobenzalmalonsäureamidnitril 563.  
 — dinitril 564.  
 Diäthylaminobenzoesäure 327, 393, 429.  
 Diäthylaminobenzol-sulfinsäure 678.  
 — sulfonsäure 690, 699.  
 Diäthylamino-benzophenon 83.  
 — benzophenoncarbonsäure 662.  
 — benzoylbenzoesäure 662.  
 — carvenoxim 7.  
 — chinizarin 288.  
 — chinonoxim 132.  
 — dimethylaminobenzylbenzophenon 124.  
 — diphenylmethanarbon-säure 541.

Diäthylaminomenthenon, Oxim des 7.  
 Diäthylaminomethyl-benzoesäure 478, 488.  
 — chinonoxim 152.  
 — cyclohexan-carbonsäure 303, 305.  
 Diäthylaminomethylcyclohexan-carbonsäure-äthylester 305; s. auch 303.  
 — hydroxymethylat 305.  
 Diäthylamino-methylen-campher 19.  
 — naphthalinsulfonsäure 746, 769.  
 — naphthoesäure 533.  
 — naphtholsulfonsäure 830.  
 — nitrophenylzimsäurenitril 545.  
 Diäthylaminophenyl-acetyl-glykolsäuremethylester 674.  
 — äthylaminonaphthylketon 121.  
 — anilinonaphthylketon 121.  
 — auramin 96.  
 Diäthylaminophenylessigsäureamid 462.  
 — hydroxymethylat, Anhydrid des 463.  
 — methylbetain 463.  
 — nitril 462.  
 — nitriljodmethylat 463.  
 Diäthylaminophenyl-glyoxylsäure 652.  
 — methylaminonaphthylketon 121.  
 — milchsäurediäthylamid 625.  
 — naphthylketon 122.  
 — tartronsäure 642.  
 — tartronsäurediäthylester 642.  
 — tartronsäuredimethylester 642.  
 — toluidinonaphthylketon 121.  
 — zimsäurenitril 545.  
 Diäthylaminopropylenglykolaminobenzoesäure 424.  
 — bisaminobenzoesäure 425.  
 Diäthylamino-salicylaldehyd 234.  
 — toluolsulfonsäure 721, 724, 729.  
 — zimsäure 518.  
 — zimsäureäthylester 524.  
 — zimsäurenitril 524.  
 Diäthylanilin-sulfinsäure 678.  
 — sulfonsäure 690, 699.  
 Diäthyl-anthranilsäure 327.  
 — benzylamin-carbonsäure 478, 488.



- Diäthyl-biscarbäthoxyphenyl-  
äthylendiamin 410.  
— camphoformenamin 19.  
— cyanbenzylamin 462.  
Diäthylglycylamino-benzoesäuremethylester 358, 410, 436.  
— methylbenzoesäureäthylester 484.  
— methylzimsäure 527.  
— salicylsäure 585.  
Diäthylglycylaminosalicylsäure-äthylester 586.  
— amid 586.  
— methylester 578, 586.  
Diäthylglycyl-aminozimtsäuremethylester 521, 523.  
— anthranilsäuremethylester 358.  
— benzylamin-carbonsäure-äthylester 484.  
Diäthylhexahydrobenzylamin-carbonsäure 303, 305.  
Diäthylhexahydrobenzylamin-carbonsäure-äthylester 305; s. auch 303.  
— hydroxymethylat 305.  
Diäthylmalonsäureamidsulfonilid 703.  
Diäthylmalonyl-bisamino-benzoesäurediamid 344.  
— dianthranilsäurediamid 344.  
Diäthyl-methoxycyanbenzylamin 599.  
— naphthylaminsulfonsäure 746, 769.  
— sulfanilsäure 699.  
Diallylaminobenzoesäure 393, 429.  
Diamantschwarz 814.  
Diamin-blau BB 841.  
— braun M 829.  
— echtrot 829.  
— goldgelb 791.  
— grün B 841.  
Diaminoacetophenon 56.  
Diaminoäthyl-naphthalin-carbonsäure 538.  
— naphthoesäure 538.  
Diaminoaminobenzaminobenzol 390, 425.  
Diaminoanilino-benzoesäure 455.  
— benzolsulfonsäure 719.  
— naphthalinsulfonsäure 744.  
Diamino-anisolsulfonsäure 817.  
— anthrachinon 197, 203, 212, 215, 216.  
Diamino-anthrachinonsulfonsäure 865.  
— anthrachinonylenbisoxamidsäure 219.  
— anthrachryson 297.  
Diaminoanthrachryson-dimethylätherdisulfonsäure 876.  
— disulfonsäure 876.  
Diamino-anthraflavinsäure-disulfonsäure 875.  
— anthrahydrochinon 242.  
— anthrarufin 289.  
Diaminoanthrarufin-dimethyläther 290.  
— dimethyläthersulfonsäure 873.  
— disulfonsäure 874.  
— sulfonsäure 873.  
Diamino-benzaldazin 25, 31.  
— benzaldehyd 40.  
— benzaldoxim 40.  
— benzanthron 123.  
— benzoessäure 447, 448, 450, 453.  
Diaminobenzol-disulfonsäure 780, 781.  
— sulfonsäure 711, 713, 717.  
Diaminobenzoltetracarbonsäure-tetraäthylester 575.  
— tetramethylester 575.  
Diamino-benzophenon 87, 88.  
— benzylsulfonsäure 734.  
— bisdimethylaminobenzophenon 102.  
— carbaniliddisulfonsäure 716.  
— chalkon 117.  
— chinizarin 289.  
— chinon 133, 138, 145.  
Diaminochinon-dicarbon-säurediäthylester 672.  
— diimid 138.  
— dimalonsäuretetraäthylester 673.  
— imid 146.  
Diaminochinonimid-dicarbon-säure 672.  
— dicarbonsäurenitril 672.  
— oximidcarbon-säure 672.  
— oximidcarbon-säurenitril 672.  
Diaminochrysazin 291.  
Diaminochrysazin-dimethyläther 292.  
— disulfonsäure 875.  
— sulfonsäure 874.  
Diaminocuminsäure 514.  
Diaminocyanchinonimid-carbonsäure 672.  
— oximcarbon-säure 672.  
Diaminocyclohexandicarbon-säure 550.  
Diamino-cyclopentanoldionimid 247.  
— desoxybenzoin 105.  
— diacetyldiphenylmethan 176.  
Diaminodanilino-anthrachinon 218.  
— benzophenon 102.  
Diaminodibenzamid 391.  
Diaminodibenzoyl-benzol 229.  
— diphenyl 230.  
Diaminodibenzyl-cyanacetamid 572.  
— disulfonsäure 796.  
Diaminodibenzylmalonsäure-amidnitril 572.  
— diäthylester 572.  
— dinitril 572.  
Diaminodichinoyl 232.  
Diaminodicyan-cyclohexan 551.  
— diphenylmethan 571.  
— stilben 573, 574.  
Diaminodimethyl-anthrachinon 225.  
— benzophenon 110, 111.  
Diaminodimethyldiphenyl-disulfid-disulfonsäure 821.  
— disulfonsäure 796, 797.  
— essigsäure 543.  
— methandisulfonsäure 797.  
— sulfonsäure 772.  
Diamino-dinaphthylmethan-disulfonsäure 799.  
— diphenacylphenanthren-dihydrid 231.  
— diphen-säure 567.  
Diaminodiphenylamin-carbonsäure 450, 455.  
— disulfonsäure 717.  
— sulfonsäure 705, 716, 719.  
Diaminodiphenyl-carbon-säure 539.  
— cyclobutandicarbon-säure 574.  
— dicarbon-säure 567, 568, 569.  
— disulfonsäure 794, 795.  
— essigsäure 540.  
— methandicarbon-säure 570, 571.  
— sulfid-disulfonsäure 810.  
— sulfondicarbon-säure 591.  
— sulfonsäure 770.  
— tetracarbonsäure 576.  
— tetrasulfonsäure 803, 804.  
— trisulfonsäure 803.  
Diamino-dithiochinon 145.  
— ditoluidinoanthrachinon 218.  
— ditolylpropionsäure 544.  
— durylsäure 515.

- Diamino-erythrooxyanthra-  
 chinon 274.  
 — fluorenon 113.  
 — gallussäureäthylester 640.  
 — hexahydroterephthalsäure  
 550.  
 — hexamethyldicyclohexyl-  
 dicarbonsäurediäthyl-  
 ester 552.  
 Diaminohydro-chinondicar-  
 bonsäurediäthylester 645.  
 — cumarsäure 622.  
 — zimtsäure 507.  
 Diaminoiso-anthraflavin-  
 säuredisulfonsäure 875.  
 — phthalophenon 229.  
 — phthalsäure 557.  
 — propylbenzoesäure 514.  
 Diaminomethyl-anthrachinon  
 223, 224.  
 — benzoesäure 490.  
 — benzophenon 106, 107.  
 — diphenylcarbonsäure 542.  
 — isopropylchinon 153.  
 — naphthalincarbonsäure  
 537, 538.  
 — naphthoesäure 537, 538.  
 — phenylpropionsäure 514.  
 Diaminonaphthalin-disulfon-  
 säure 785, 786, 787, 789,  
 790, 791, 793, 794.  
 — sulfonsäure 754, 755, 756,  
 766, 767, 768, 769.  
 — trisulfonsäure 802.  
 Diamino-naphthochinon 172,  
 173, 262.  
 — naphthochinonimid 172,  
 173.  
 — naphthoesäure 534, 537.  
 Diaminonaphthol-disulfon-  
 säure 840, 843.  
 — sulfonsäure 832, 833, 836,  
 838, 848, 850.  
 Diamino-peribenzanthron 123.  
 — phenanthrenchinon 221.  
 — phenolsulfonsäure 812,  
 817.  
 Diaminophenyl-acetoacetyl-  
 diaminophenylacetessig-  
 säureäthylester 657.  
 — acrylsäure 524.  
 — essigsäure 476, 477.  
 — glutarsäure 563.  
 — naphthionsäure 744.  
 — naphthylaminsulfonsäure  
 744.  
 — propionsäure 507.  
 Diaminopyromellitsäure-  
 tetraäthylester 575.  
 — tetramethylester 575.  
 Diaminosalicylsäure 587.  
 Diaminostilbendicarbonsäure  
 573, 574.  
 Diaminostilben-dicarbon-  
 säuredinitril 573, 574.  
 — disulfonsäure 798.  
 Diamino-terephthalsäure 559.  
 — tetramethyldiphenylessig-  
 säure 544.  
 — thymochinon 153.  
 Diaminotoluol-sulfinsäure 679.  
 — sulfonsäure 723, 727, 728,  
 732, 734.  
 — thiosulfonsäure 732.  
 Diamino-toluylsäure 490.  
 — trimethylbenzoesäure 515.  
 — truxillsäure 574.  
 — xylolsulfonsäure 735, 736.  
 — zimtsäure 524.  
 Diamin-reinblau 841, 845.  
 — schwarz BH 829, 841; RO  
 829.  
 — violett 829.  
 Diamyl-aminomethylencam-  
 pher 19.  
 — camphoformenamin 19.  
 Dianilino-anthrachinon 199,  
 205.  
 — bisacetaminoanthrachinon  
 219.  
 — chinon 138.  
 Dianilinochinon-anil 139.  
 — anilchloranil 141.  
 — aniltolylimid 141.  
 — dianil 140.  
 — dicarbonsäurediäthylester  
 673.  
 — imidanil 140.  
 Dianilino-chinonylcroton-  
 säure 670.  
 — cyclopentenon 4.  
 — dimethylantrachinon 224,  
 225.  
 — dimethylchinon 152.  
 — dinaphthyldichinondianil  
 232.  
 — diphenylpropionsäurenitril  
 542.  
 Dianilinoformyl-aminocam-  
 pheroxim 15.  
 — pinennitrolamin 10.  
 Dianilinomethyl-chinon 150.  
 — chinonanil 150.  
 Dianilinonaphthacenchinon  
 228.  
 Dianilinonaphthalin-disulfon-  
 säure 786.  
 — sulfonsäure 756.  
 Dianilino-naphthochinondi-  
 anil 172.  
 — phenylchinon 174.  
 — toluchinon 150.  
 — toluchinonanil 150.  
 — xylochinon 152.  
 Dianisidindisulfonsäure 859.  
 Dianisidinochinon 142.  
 Dianisidinochinonbismeth-  
 oxyanil 142.  
 Dianthrachinonyl-adipin-  
 säurediamid 181, 194.  
 — amin 180, 193.  
 — camphersäurediamid 181.  
 — diglykolsäurediamid 182.  
 — malamid 182.  
 — maleinamid 181.  
 — malonamid 181.  
 — naphthylendiamin 182.  
 — phenylendiamin 182, 194.  
 — phthalamid 182.  
 — sebacinsäurediamid 181.  
 — succinamid 181, 194.  
 — tartramid 182.  
 — terephthalamid 182.  
 — thioglykolsäureamid 182.  
 Dianthranilsäuremethylester-  
 phosphinsäuremethyl-  
 ester 364.  
 Dianthranoylanthranilsäure  
 360.  
 Dibenzalacetonanilin 118.  
 Dibenzalacetophenon-amin  
 108.  
 — naphthylamin 109.  
 — nitranilin 108.  
 — nitrotoluidin 109.  
 Dibenzamino- s. Bisbenz-  
 amino- bezw. Dibenzoyl-  
 amino-.  
 Dibenzolsulfonyloxybenzol-  
 sulfonylmethylamino-  
 acetophenon 256.  
 Dibenzoylamino-campher-  
 oxim 14.  
 — phenylauramin 97.  
 Dibenzoylbenzidin 230.  
 Dibenzoyloxy-benzamino-  
 methylbenzoesäureäthyl-  
 ester 636.  
 — methylbenzoylaminoäthyl-  
 phenanthrenchinon 293.  
 Dibenzoyl-pinennitrolamin 10.  
 — tyrosin 615.  
 Dibenzyl-amindicarbonsäure  
 484, 489.  
 — amindisulfonsäure 731.  
 — aminomethylencampher  
 20.  
 — camphoformenamin 20.  
 Dibromacetamino-anthra-  
 chinon 186.  
 — benzoesäure 372.  
 — phenylvaleriansäure 515.  
 Dibromacetoxy-diäthylamino-  
 phenylphthalid 666.  
 — dimethylaminophenyl-  
 phthalid 665.  
 Dibromacetylanthranilsäure  
 372.

- Dibromäthoxy-diäthylamino-phenylphthalid 666.  
 — dimethylaminophenyl-phthalid 665.  
 Dibromamino-anthrachinon 186, 195.  
 — anthrachinonsulfonsäure 864, 865.  
 — anthranol 114.  
 — anthron 114.  
 — aurin 279.  
 — benzaldehyd 27.  
 — benzoessäure 371, 372, 438.  
 — benzoldisulfonsäure 780, 781.  
 — benzolsulfonsäure 684, 685, 693, 707, 711.  
 — phenylglyoxylsäure 650.  
 — phenylvaleriansäure 515.  
 — toluolsulfonsäure 730.  
 Dibromanilindisulfonsäure 780, 781.  
 Dibromanilino-isopropyl-chinon 152.  
 — phenylessigsäurenitril 465.  
 Dibrom-anilinsulfonsäure 684, 685, 693, 707; s. auch Dibromaminobenzol-sulfonsäure.  
 — anisidinoisopropylchinon 152.  
 — anthranilsäure 371, 372.  
 — benzidindisulfonsäure 795.  
 Dibrombis-cyanaminochinon 145.  
 — diacetylaminoanthra-chinon 209.  
 Dibrombisdimethylamino-anthrachinon 209.  
 — benzophenon 99.  
 Dibrom-bismethylamino-anthrachinon 209, 214.  
 — carboxybenzaminobenzyl-malonsäure 562.  
 — chinonoxycarboxyanil 582.  
 — cyanbenzylanilin 465.  
 — diacetylaminoanthra-chinon 187, 195.  
 — diäthylaminoanthrachinon 195.  
 Dibromdiäthylaminobenzo-phenon-carbonsäure 666.  
 — carbonsäureäthylester 666.  
 — carbonsäuremethylester 666.  
 Dibromdiäthylaminobenzoyl-benzoessäure 666.  
 — benzoessäureäthylester 666.  
 — benzoessäuremethylester 666.  
 Dibromdiäthylaminodi-phenylmethancarbon-säure 542.  
 Dibromdiaminoanthrachinon 203, 208.  
 Dibromdiaminoanthrachino-nylen-bisaminobenzol-sulfonsäure 706.  
 — bisaminotoluolsulfonsäure 725.  
 — disulfanilsäure 706.  
 Dibromdiamino-anthrurufin 291.  
 — benzolsulfonsäure 718.  
 — bisnaphthylaminoanthra-chinon 220.  
 Dibromdiaminobissulfo-anili-noanthrachinon 706.  
 — methylanilinoanthra-chinon 725.  
 Dibromdiamino-chinon 145.  
 — dianilinoanthrachinon 219.  
 — diphenyldisulfonsäure 795.  
 — ditoluidinoanthrachinon 219.  
 Dibrom-dianilinochinon 133, 145.  
 — dibromaminophenyl-valeriansäure 515.  
 — dimethylaminoanthra-chinon 195.  
 Dibromdimethylaminobenzo-phenon-carbonsäure 665.  
 — carbonsäureäthylester 665.  
 — carbonsäuremethylester 665.  
 Dibromdimethylamino-benzoyl-benzoessäure 665.  
 — benzoessäureäthylester 665.  
 — benzoessäuremethylester 665.  
 Dibromdimethylamino-di-phenylmethancarbon-säure 541.  
 — hydrozimtsäuremethylester 492.  
 — phenylpropionsäure-methylester 492.  
 Dibromdinitrodiaminoanthra-chinon 211.  
 Dibromdioxy-aminofuchson 279.  
 — diaminoanthrachinon 291.  
 — diphenylaminocarbon-säure 581.  
 Dibrom-isatinsäure 650.  
 — lignonblau 284.  
 Dibrommethoxy-diäthyl-aminophenylphthalid 666.  
 — dimethylaminophenyl-phthalid 665.  
 Dibrommethylaminooanthra-chinon 186.  
 Dibromnitroaminoanthra-chinon 190.  
 Dibromnitro-aminobenzoessäure 379.  
 — anthranilsäure 379.  
 Dibromnitrosodiäthylamino-benzophenoncarbonsäure 666.  
 — benzoylbenzoessäure 666.  
 Dibromnitrosodimethyl-aminobenzophenon-carbonsäure 666.  
 — benzoylbenzoessäure 666.  
 Dibromoxy-aminochinon 250.  
 — anilinochinonanil 250.  
 Dibromoxybenzylacetyl-aminobenzoessäure 340, 396, 433.  
 — anthranilsäure 340.  
 Dibromoxybenzyl-amino-benzoessäure 332, 393.  
 — anthranilsäure 332.  
 Dibromphenyl-alanin 505.  
 — carboxybenzoylalanin 505.  
 Dibrom-phenylendiamin-sulfonsäure 718.  
 — phenylglycincarbonsäure 372.  
 Dibromphenylureido-hydro-zimtsäure 490, 491, 492.  
 — phenylpropionsäure 490, 491, 492.  
 Dibrom-tetraaminoanthra-chinon 219.  
 — tetrakisbenzaminooanthra-chinon 220.  
 Dibromtoluidino-anthra-chinon 186.  
 — isopropylchinon 152.  
 Dibromtyrosin 619.  
 Dicampheryl-amin 13.  
 — harnstoff 14.  
 — nitrosamin 17.  
 — thioharnstoff 15.  
 Dicarbäthoxytyrosinamid 616.  
 Dicarbomethoxyphenyl-oxamidsäureäthylester 554.  
 — phthalamidsäure 555.  
 — succinamidsäure 555.  
 — urethan 555.  
 Dicarbonsäuren, Aminoderi-vate der 550.  
 Dicarboxyphenylacetyl-glycin 566.  
 Dichloracetamino-aceto-phenon 49.  
 — anthrachinon 185.  
 — benzoessäure 338.  
 — benzoessäureäthylester 339.  
 — benzophenon 86.  
 Dichloracetox-diäthylamino-phenylphthalid 664.  
 — dimethylaminophenyl-phthalid 663.

Dichloracetyl-anthranilsäure 338.  
 — anthranilsäureäthylester 339.  
 Dichloräthoxy-diäthylamino-phenylphthalid 664.  
 — dimethylaminophenylphthalid 663.  
 Dichloramino-acetophenon 49.  
 — anthrachinon 184.  
 — aurin 279.  
 — benzaldehyd 27, 29, 38.  
 — benzoessäure 367, 368.  
 — benzolsulfonsäure 684, 692, 707, 711.  
 — benzophenon 81, 86.  
 — benzylsulfonsäure 733.  
 — cyclopentadienon 18.  
 — dimethylaminophenylphthalid 663.  
 — naphthalinsulfonsäure 769.  
 — phenylglyoxylsäure 650.  
 — toluolsulfonsäure 733.  
 Dichloranilino-chinon 137.  
 — naphthochinon 170.  
 Dichlor-anilinsulfonsäure 684, 692, 707, 711.  
 — anthrachinonylendiurethan 208.  
 — anthranilsäure 367, 368.  
 Dichloranthranilsäure-bisessigsäurenitril 369.  
 — diessigsäure 369.  
 — diformalidäthyläther 368.  
 — diformalidmethyläther 368.  
 Dichlorazophenin 144.  
 Dichlorbis-acetaminoanthrachinon 208.  
 — äthoxyanilinochinon 144.  
 — benzaminoanthrachinon 208.  
 — carboxyanilinochinon 357.  
 Dichlorbiscyan-aminochinon 145.  
 — methylaminobenzoessäure 369.  
 — methylanthranilsäure 369.  
 Dichlorbis-diisocamylaminochinon 144.  
 — isoamylaminochinon 144.  
 — sulfonanilinochinon 706.  
 Dichlor-bromaminoacetophenon 45.  
 — carboxyphenyliminodissigsäure 369.  
 Dichlorohinonylenbisamino-benzoessäure 357.  
 — benzolsulfonsäure 706.  
 — zimtsäure 519.  
 Dichlorohinonylen-dianthranilsäure 357.  
 — disulfanilsäure 706.

Dichlorchloracetylamino-benzophenon 86.  
 Dichlorcyanmethyl-amino-benzoessäure 367, 368.  
 — anthranilsäure 367, 368.  
 Dichlordiäthylaminoanthrachinon 195.  
 Dichlordiäthylaminobenzo-phenon-carbonsäure 663.  
 — carbonsäureäthylester 664.  
 — carbonsäuremethylester 664.  
 Dichlordiäthylaminobenzoylbenzoessäure 663.  
 — benzoessäureäthylester 664.  
 — benzoessäuremethylester 664.  
 Dichlordiäthylaminodiphenylmethancarbonsäure 541.  
 Dichlordiamino-anthrachinon 202, 208, 216.  
 — chinon 144.  
 — dibenzylmalonsäuredinitril 572.  
 Dichlordianilino-chinon 133, 144.  
 — chinondianil 144.  
 Dichlordimethylaminoanthrachinon 194.  
 — benzaldehyd 39.  
 — benzophenoncarbonsäure 663.  
 Dichlordimethylaminobenzo-phenoncarbonsäure-äthylester 663.  
 — amid 663.  
 — chlorid 663.  
 — methylester 663.  
 Dichlordimethylamino-benzoyl-benzamid 663.  
 — benzoessäure 663.  
 — benzoessäureäthylester 663.  
 — benzoessäuremethylester 663.  
 — benzoylchlorid 663.  
 Dichlordimethylaminodiphenylmethancarbonsäure 541.  
 Dichlordioxy-aminofuchson 279.  
 — dianilinonaphthacenchinon 293.  
 Dichlor-diphenetidinochinon 144.  
 — diphenylamincarbonsäure 328.  
 — isatinsäure 650.  
 — lignonblau 284.  
 — menthennitrolanilin 3.  
 Dichlormethoxy-diäthylaminophenylphthalid 664.  
 — dimethylaminophenylphthalid 663.

Dichlor-methylaminoanthrachinon 185.  
 — naphthylaminsulfonsäure 769.  
 Dichlornitrosodimethylamino-benzophenon-carbonsäure 666.  
 — benzoylbenzoessäure 666.  
 Dichloroxyamino-chinon 250.  
 — naphthacenchinon 280.  
 Dichloroxyanilinochinonanil 250.  
 Dichloroxydiäthylaminobenzo-phenoncarbonsäure 676.  
 — benzoylbenzoessäure 676.  
 Dichloroxy-dianilinonaphthacenchinon 280.  
 — diisocamylaminochinon 250.  
 Dichloroxydimethylaminoanthrachinon 268.  
 — benzophenoncarbonsäure 676.  
 — benzoylbenzoessäure 676.  
 — diphenylmethancarbonsäure 631.  
 — phenylphthalimidin 663.  
 Dichloroxy-isoamylaminochinon 250.  
 — oxodimethylaminophenylisindolin 663.  
 Dichlorphenylglycin-carbonsäure 367, 368, 369.  
 — nitrilcarbonsäure 367, 368.  
 Dichlortoluidinoisopropylchinon 152.  
 Dicyan-carbanilid 407.  
 — dibenzylamin 479, 484, 489.  
 — oxanilid 344, 400.  
 — thiocarbanilid 347.  
 Didesyl-diacetylphenylendi-amin 104.  
 — phenylendiamin 104.  
 Diglycyl-jodphenylalanin 506.  
 — phenylalanin 503.  
 Diimidonaphthol 161.  
 Diisocamyl-aminomethylen-campher 19.  
 — camphoformenamin 19.  
 Diisobutyl-aminomethylen-campher 19.  
 — camphoformenamin 19.  
 Diisopropylaminotoluolsulfonsäure 724.  
 Dijodalanyltyrosin 620.  
 Dijodamino-benzoessäure 413, 439.  
 — benzolsulfonsäure 685, 694, 708.  
 Dijodanilinsulfonsäure 685, 694, 708.

- Dijodbrompropionyltyrosin 620.  
 Dijodchloracetyl-tyrosin 619.  
 — tyrosinmethylester 620.  
 Dijodglycyltyrosin 620.  
 Dijodjod-acetyltyrosin 619.  
 — propionyltyrosin 620.  
 Dijod-palmitoyltyrosin 620.  
 — tyrosin 619, 622.  
 — tyrosinmethylester 619.  
 Diketoaminobenzalhydrinden 226.  
 Diketoanilino-methylphenylhydrinden 224.  
 — phenylhydrinden 221.  
 — tolylhydrinden 224.  
 Diketo-dimethylaminobenzalhydrinden 227.  
 — naphthylaminoindebylhydrinden 228.  
 — nitrodimethylaminobenzalhydrinden 227.  
 — toluidinoindebylhydrinden 228.  
 — trimethylanilinoindebylhydrinden 228.  
 Dimethoxyacetamino-benzoesäure 635.  
 — phthalsäure 644.  
 Dimethoxyalkylaminoäthylbenzaldehyde 256.  
 Dimethoxyamino-acetophenon 254.  
 — anthrachinon 291.  
 — benzoessäure 634, 635, 636.  
 — benzophenon 265.  
 — brommethoxyphenylzimtsäure 643.  
 — bromphenylzimtsäure 638.  
 — formylbenzoessäure 677.  
 — hydrindon 257.  
 — methoxyphenylzimtsäure 643, 644.  
 — phenyltolylacrylsäure 638.  
 — phenylzimtsäure 637, 638.  
 — phthalsäure 644.  
 — tolylzimtsäure 638.  
 Dimethoxybenzamino-acetophenon 255.  
 — hydrindon 257.  
 Dimethoxybenzidindisulfonsäure 859.  
 Dimethoxybis-acetamino-benzophenon 266.  
 — anthrachinonylaminoanthrachinon 292.  
 — bromanilinodiphenochinon 284.  
 — carboxyanilinodiphenochinon 358, 410.  
 — chloranilinodiphenochinon 284.  
 Dimethoxybisnitromethyl-anilinodiphenochinon 284.  
 Dimethoxycarboxy-anilino-phthalid 355.  
 — phenyliminomethylbenzoessäure 355.  
 Dimethoxydiamino-anthrachinon 290, 292.  
 — anthrachinonsulfonsäure 873.  
 — benzophenon 266.  
 — diphenyldisulfonsäure 859.  
 Dimethoxydi-anilinodiphenochinon 283.  
 — anisidinodiphenochinon 284.  
 — methoxyphenacetaminoacetophenon 255.  
 — phenylaminocarbonsäure 591.  
 — pseudocumidinodiphenochinon 284.  
 — toluidinodiphenochinon 284.  
 Dimethoxy-lignonblau 284.  
 — phenacetaminoacetophenon 255.  
 — toluolsulfaminobenzoäphenon 265, 266.  
 Dimethyläthylaminobenzalphenylendiamin 36.  
 Dimethylaminoacetaminoacetophenon 56.  
 — benzoessäure 452.  
 Dimethylaminoacetophenon 45, 47, 50.  
 Dimethylaminoacetophenon-jodmethylat 45.  
 — oxim 45.  
 Dimethylaminoacetyl-brenzcatechin 254.  
 — pyrogallol 282.  
 — toluol 64.  
 Dimethylamino-äthylmethylaminobenzoyltri-phenylcarbinol 247.  
 — alizarin 287.  
 Dimethylaminoanilino-anthrachinon 205.  
 — phenyllessigsäureamid 474.  
 — phenyllessigsäurenitril 474, 477.  
 Dimethylaminoanisidino-phenyllessigsäurenitril 477.  
 Dimethylaminoanissäure-hydroxymethylat 595.  
 — methylbetain 595.  
 — methylester 595.  
 Dimethylamino-anthrachinon 179, 192.  
 — anthrachinonsulfonsäure 867.  
 Dimethylamino-anthranol 114.  
 — anthron 114.  
 Dimethylaminobenzal-aceton 72.  
 — acetophenon 115, 116.  
 — acetylaceton 155.  
 — aminonaphthol 34.  
 — aminophenol 34.  
 — aminosalicylsäure 585.  
 — anilin 33.  
 — anisidin 34.  
 — benzoylaceton 225.  
 — campher 75.  
 Dimethylaminobenzaldehyd 25, 31.  
 Dimethylaminobenzaldehyd-äthoxyanil 34.  
 — aminoanil 34.  
 — anil 33.  
 — cyanhydrin 600.  
 — dimethylaminoanil 34.  
 — jodmethylat 25.  
 — methoxyanil 34.  
 — nitroanil 33.  
 — oxyanil 34.  
 — oxynaphthylimid 34.  
 — semicarbazon 36.  
 — sulfonsäure 861.  
 — tolylimid 34.  
 Dimethylamino-benzaldibenzylketon 127.  
 — benzaldoxim 25, 35.  
 Dimethylaminobenzalhydrindon 119.  
 — indandion 227.  
 — indanon 119.  
 — malonsäuredinitril 563.  
 — phenetidin 34.  
 — phenylendiamin 31, 34.  
 — toluidin 34.  
 Dimethylamino-benzamid 428.  
 — benzaminoanthrachinon 207.  
 Dimethylaminobenzhydrylicetylaceton 176.  
 — benzoylaceton 230.  
 — essigsäure 543.  
 Dimethylaminobenzoessäure 325, 392, 426.  
 Dimethylaminobenzoessäure-anhydrid 428.  
 — hydroxymethylat 326, 392, 428.  
 — methylbetain und seine Ammoniumbase 326, 392, 428.  
 — methylesterhydroxymethylat bzw. Salze 326, 393, 428.  
 Dimethylaminobenzolsulfinsäure 678.

- Dimethylaminobenzol-sulfonsäure 682, 690, 699.  
 — sulfonsäurehydroxymethylat 699.
- Dimethylamino-benzonitril 428.  
 — benzophenon 81, 82.
- Dimethylaminobenzophenon-anil 82.  
 — carbonsäure 661.  
 — dimethylanil 83.  
 — jodmethylat 83; s. auch 81.  
 — naphthylimid 83.  
 — oxim 83.  
 — sulfonsäure 861.
- Dimethylaminobenzoylbenzoesäure 661.  
 — chlorid 428.  
 — cyanid, Anil des 652.  
 — diäthylaminobenzoylbenzol 229.  
 — glykuronsäure 427.  
 — pseudocumoljodmethylat 112.  
 — triphenylcarbinol 244.
- Dimethylaminobenzyl-amino-benzolsulfonsäure 705.  
 — anilinsulfonsäure 705.  
 — diäthylaminobenzoylbenzol 124.  
 — dimethylaminobenzoylbenzol 124.  
 — sulfanilsäure 705.
- Dimethylamino-campher 11, 18.  
 — campherhydroxymethylat 12.  
 — carvenonoxim 7.  
 — chalkon 115, 116.  
 — chinonmethyylimidoxim 135.  
 — chinonoxim 131.
- Dimethylaminocinnamalaminophenol 71.  
 — aminosalicylsäure 585.  
 — essigsäuremethylester 533.
- Dimethylaminocyanbenzylanilin 477.  
 — anisidin 477.  
 — methylanilin 477.  
 — phenetidin 477.  
 — toluidin 477.
- Dimethylaminocyclo-heptencarbonsäureäthylester 309.  
 — hexancarbonsäure 301.  
 — pentancarbonsäureessigsäure 551.  
 — pentandicarbonsäure 550.
- Dimethylaminodiäcetylamino-benzoesäure 453.
- Dimethylaminodiäthylaminobenzophenon 98.  
 — benzophenonanil 98.  
 — benzophenonnaphthylimid 98.
- Dimethylaminodiäthylaminodiphenyl-malonsäure-diäthylester 569.  
 — malonsäuredimethylester 569.  
 — methansulfonsäure 771.
- Dimethylaminodibenzyldicarbonsäure 571.
- Dimethylaminodimet. ylamino-benzoyltriphenylcarbinol 245.  
 — methan 129.
- Dimethylaminodimethylaminobenzylbenzophenon 124.  
 — dimethylaminobenzoyltriphenylcarbinol 247.
- Dimethylamino-diphenylmethancarbonsäure 541.  
 — gallacetophenon 282.  
 — hexahydrobenzoesäure 301.  
 — hydrozimtsäure 492.  
 — juglon 263.  
 — mandelsäure 600.  
 — menthenon, Oxim des 7.
- Dimethylaminomethylacetophenon 64.
- Dimethylaminomethylacetyl-amino-anthrachinon 201.  
 — benzophenon 99.
- Dimethylaminomethylanilino-benzophenon 98.  
 — phenylessigsäureamid 477.  
 — phenylessigsäurenitril 477.
- Dimethylaminomethyl-benzaldehyd 56.  
 — benzoesäure 488.  
 — benzophenon 105.  
 — benzylaminobenzophenon 98.  
 — chinonoxim 151.  
 — dimethylaminobenzoyltriphenylcarbinol 246.
- Dimethylaminomethylen-campher 19.
- Dimethylaminomethyl-isopropylchinon 153.  
 — nitrosaminobenzophenon 99.
- Dimethylamino-naphthalinsulfonsäure 742, 746, 751, 753, 765.  
 — naphthochinon 162.  
 — naphthochinonoxim 158.  
 — naphthoesäure 533.  
 — naphtholsulfonsäure 829, 853.
- Dimethylamino-nitrophenylzimtsäurenitril 545.  
 — önanthophenon 69.  
 — oxyanilinobenzolsulfonsäure 715.  
 — phenetidinophenylessigsäurenitril 477.
- Dimethylaminophenyl-acetyl-glykolsäuremethylester 674.  
 — äthylaminonaphthylketon 120.  
 — anilinonaphthylketon 121.  
 — auramin 96.  
 — cyanbenzylnitrosamin 489.  
 — glyoxylsäure 651.
- Dimethylaminophenylglyoxylsäure-äthylester 652.  
 — anilid 652.  
 — chlorid 652.  
 — methylester 651.
- Dimethylaminophenyl-methylaminonaphthylketon 120.  
 — milchsäure 624.  
 — milchsäuredimethylamid 624.  
 — naphthylketon 120, 122.  
 — naphthylpropionsäure 548.  
 — oxanthranol 244.  
 — propionsäure 492.  
 — tartronsäure 641.
- Dimethylaminophenyltartronsäure-diäthylester 641.  
 — dimethylester 641.
- Dimethylamino-phenyltoluidinonaphthylketon 121.  
 — propiophenonhydroxymethylat 61.  
 — salicylaldehyd 234.  
 — salicylsäure 581.
- Dimethylaminosalicylsäurehydroxymethylat 581.  
 — methylbetain und seine Ammoniumbase 581.  
 — methylester 581.
- Dimethylamino-styrylacrylsäuremethylester 533.  
 — thiobenzamid 447.  
 — thiobenzoesäure 447.  
 — thymochinon 153.
- Dimethylaminotoluidino-anthrachinon 206, 213.  
 — phenylessigsäurenitril 477.
- Dimethylamino-toluolsulfonsäure 726, 729.  
 — toluylaldehyd 56.  
 — trimethylcyclohexancarbonsäureäthylester 308.  
 — zimtaldehyd 71.
- Dimethylaminozimtaldehyddimethylaminonanil 71.  
 — oxyanil 71.



- Dimethylaminozimtsäure 522.  
 Dimethylanilinoäthyliden-  
 cyclohexandion 131.  
 Dimethylanilin-phthalin 549.  
 — sulfinsäure 678.  
 — sulfonsäure 682, 690, 699.  
 — sulfonsäurehydroxy-  
 methylat 699.  
 Dimethylanthranilsäure 325,  
 510.  
 Dimethylanthranilsäure-hy-  
 droxymethylat 326.  
 — methylesterhydroxy-  
 methylat 326.  
 Dimethylbenzaminophenyl-  
 acetone 67.  
 Dimethylbenzidin-disulfon-  
 säure 796, 797.  
 — sulfonsäure 772.  
 Dimethyl-benzylaminicarbon-  
 säure 488.  
 — bisaminophenylazime-  
 thylen 47.  
 — camphorformenamin 19.  
 — carbomethoxyphenylbenz-  
 amidin 342.  
 — cincholoiponsäure 551.  
 Dimethylcyanbenzyl-amin  
 488.  
 — phenylendiamin 474, 479,  
 489.  
 Dimethyl-desylphenylen-  
 diamin 104.  
 — diäthylaminobenzalphe-  
 nylendiamin 37.  
 Dimethyl-dimethylamino-benz-  
 alphenylendiamin 34.  
 — cinnamalphenylendiamin  
 71.  
 Dimethyl-di-phenacylammo-  
 niumhydroxyd 53.  
 — phenylaminocarbonsäure  
 331.  
 Dimethylglycolaminobenzoe-  
 säure-äthylester 436.  
 — methylester 358.  
 Dimethylglycol-aminosalicyl-  
 säuremethylester 585.  
 — anthranilsäuremethylester  
 358.  
 Dimethyl-isoaminocampher  
 18.  
 — lignonblau 284.  
 Dimethylmethyl-äthylamino-  
 benzalphenylendiamin 36.  
 — aminomethylbenzalphe-  
 nylendiamin 57.  
 Dimethyl-naphthionsäure 742.  
 — naphthylaminsulfonsäure  
 742, 746, 751, 753, 765.  
 Dimethylphenacyl-amin 50.  
 — benzamidin 937.  
 Dimethylphenyl-anthranil-  
 säure 331.  
 — aturamin 94.  
 — dioxyphenacylammonium-  
 chlorid 255.  
 Dimethylphenylendiaminsul-  
 fonsäure 713, 718.  
 Dimethylphenylphenacyl-  
 amin 53.  
 — ammoniumhydroxyd 52.  
 Dimethyl-phenyltrioxyphen-  
 acylammoniumchlorid  
 283.  
 — sulfanilsäure 699.  
 — sulfanilsäurehydroxy-  
 methylat 699.  
 Dinaphthalinsulfonyl-tyrosin  
 618.  
 — tyrosylleucin 619.  
 Dinaphthylamin-disulfonsäure  
 760, 763, 765.  
 Dinitroacetaminobenzoesäure  
 446.  
 Dinitroacetyl-anilinobenzoe-  
 säure 382.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
 382.  
 — diphenylaminodicarbon-  
 säure 383.  
 Dinitroäthylamino-anthra-  
 chinon 191.  
 — benzoesäure 445.  
 — benzonitril 380.  
 — benzophenon 80.  
 Dinitroäthyl-anilinobenzoe-  
 säure 381.  
 — anthranilsäurenitril 380.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
 381.  
 — nitraminobenzoesäure 447.  
 — nitraminbenzonitril 383.  
 — nitrosaminobenzoesäure  
 446.  
 — phenylanthranilsäure 381.  
 Dinitroamino-anilinobenzoe-  
 phenon 80.  
 — anthrachinon 190, 197.  
 — benzaldehyd 40.  
 — benzaldoxim 40.  
 — benzoesäure 379, 445.  
 — benzolsulfonsäure 688, 710.  
 — benzophenon 79, 86.  
 — cyanphenol 590.  
 Dinitroaminodiphenyl-amin-  
 carbonsäure 383.  
 —aminsulfonsäure 714.  
 — dicarbonsäure 566.  
 Dinitroamino-hydroxizimtsäure  
 493.  
 — naphthalinsulfonsäure 766.  
 — phenylacetone 62.  
 — phenylpropionsäure 493.  
 Dinitroanilino-acetophenon 51.  
 — benzoesäure 380, 445.  
 — benzolsulfonsäure 688, 710.  
 — benzophenon 80, 86.  
 — chinondioxim 133.  
 — chinonimidaminoanil 136.  
 — cyclohexanocarbonsäure  
 300.  
 — hexahydrobenzoesäure  
 300.  
 — methylbenzoesäure 478.  
 — naphthalindisulfonsäure  
 783.  
 — phenylacetone 62.  
 — phenylmalonsäurediäthyl-  
 ester 560.  
 — toluylsäure 478.  
 Dinitroanilinsulfonsäure 688,  
 710.  
 Dinitroanthrachinonylen-bis-  
 oxamidsäure 210.  
 — diurethan 210.  
 Dinitro-anthrachinonyl-  
 urethan 190, 197.  
 — anthranilsäure 379.  
 — benzaminonaphtholsulfon-  
 säure 825.  
 — benzidinsulfonsäure 771.  
 Dinitrobenzoyl-anilinobenzoe-  
 säure 382.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
 382.  
 Dinitrobenzyl-aminobenzol-  
 sulfonsäure 700.  
 — anilinsulfonsäure 700.  
 — sulfanilsäure 700.  
 Dinitrobisacetaminanthra-  
 chinon 210, 215.  
 Dinitrobisdimethylamino-  
 anthrachinon 210.  
 — benzophenon 100.  
 Dinitrobismethylamino-  
 anthrachinon 210, 215.  
 — benzophenon 100.  
 Dinitrobisoxysulfophenyl-  
 phenylendiamin 809.  
 Dinitrocarbäthoxyamino-  
 hydroxizimtsäure 491.  
 — phenylpropionsäure 491.  
 Dinitro-cyandiphenylamin  
 380.  
 — desyltoluidin 104.  
 Dinitrodiamino-anthrachinon  
 210, 215.  
 — benzophenon 100.  
 — chinon 145.  
 — diphenylsulfonsäure 771.  
 Dinitrodianilinobenzophenon  
 100.  
 Dinitrodimethyl-aminobenzoe-  
 säure 380, 445.  
 — anthranilsäure 380.  
 — lignonblau 284.

- Dinitro-dinaphthylamindisulfonsäure 747.  
 — dinitrophenoxydiphenylaminsulfonsäure 808.  
 Dinitrodiphenylamin-carbonsäure 329, 380, 445.  
 — carbonsäureäthylester 329.  
 — carbonsäureamid 329.  
 — carbonsäurechlorid 329.  
 — dicarbonsäure 383, 409, 435.  
 — disulfonsäure 710.  
 — sulfonsäure 688, 690, 700, 710.  
 Dinitromercaptoanilinobenzophenon 86.  
 Dinitromethyl-aminoanthrachinon 190, 191.  
 — aminobenzoesäure 380, 445.  
 — anilinoacetophenon 52.  
 — anilinophenyllessigsäureamid 466.  
 — anthranilsäure 380.  
 Dinitromethyldiphenylamin-carbonsäure 381, 478.  
 — sulfonsäure 721, 729.  
 Dinitromethylnitraminobenzoesäure 446.  
 — benzonitril 383.  
 Dinitromethylnitrosaminobenzoesäuremethylester 446.  
 Dinitronaphthalin, Naphthazarinzwischenprodukt aus 263, 264.  
 Dinitronaphthyl-amino-benzoesäure 381.  
 — aminobenzophenon 80.  
 — aminsulfonsäure 766.  
 — anthranilsäure 381.  
 Dinitrooxaniliddisulfonsäure 709.  
 Dinitrooxy-aminobenzonitril 590.  
 — aminodiphenylaminsulfonsäure 809.  
 — anilinobenzophenon 80, 86.  
 Dinitrooxydiphenylamin-carbonsäure 382, 446, 577, 581.  
 — carbonsäuresulfonsäure 881.  
 — disulfonsäure 815.  
 — sulfonsäure 688, 710, 808, 813, 815.  
 Dinitrooxymethyldiphenylamin-carbonsäure 601, 603.  
 Dinitrooxyphenyloxy-carboxyphenylphenylendiamin 585.  
 Dinitro-oxyphenyloxy-sulfoxylphenylphenylendiamin 809.  
 — phenacylanilin 51.  
 Dinitrophenyl-acetylanthraxisäure 382.  
 — anthranilsäure 380.  
 — benzoylanthraxisäure 382.  
 — glycin-carbonsäure 382.  
 — hexahydroanthranilsäure 300.  
 — naphthylamindisulfonsäure 783.  
 Dinitrosochinonylen-bis-aminobenzoesäure 364.  
 — dianthraxisäure 364.  
 Dinitrosomalonyl-bisaminobenzoesäure 364.  
 — dianthraxisäure 364.  
 Dinitro-sulphydryldiphenylamin-carbonsäure 446.  
 — toluidinobenzoesäure 381.  
 — tolylanthraxisäure 381.  
 Dinitrotrichloräthylidenaminobenzoesäure 382.  
 — anthranilsäure 382.  
 Dioxo-aminobutenylinden 174.  
 — diaminodiphenylhexadienedicarbonsäurediäthylester 673.  
 Dioxoverbindungen, Amino-derivate der 130.  
 Dioxyäthylamino-acetophenon 254.  
 — anthrachinon 287.  
 Dioxyamino-acetophenon 253.  
 — anthrachinon 285, 286, 287, 288, 292.  
 — anthrachinonsulfonsäure 872, 873, 876.  
 — anthron 266.  
 — anthronsulfonsäure 870.  
 — benzoessäure 634.  
 — benzoessäureäthylester 635.  
 — benzoldisulfonsäure 858.  
 — benzolsulfonsäure 857.  
 — fuchson 279.  
 — methylbenzoessäureäthylester 636.  
 — naphthacenchinon 293.  
 — naphthalindisulfonsäure 859.  
 — naphthalinsulfonsäure 858, 859.  
 — phenylpropionsäure 637.  
 Dioxyanilino-acetophenon 255.  
 — anthrachinon 288, 289.  
 — anthron 266.  
 Dioxyanthrachinonylenbis-aminobenzolsulfonsäure 706.  
 Dioxyanthrachinonylen-bis-aminotoluolsulfonsäure 722.  
 — disulfanilsäure 706.  
 Dioxyanthrachinonyltri-oxyanthrachinonylamin 295.  
 Dioxybenzalamino-anthrachinon 288.  
 — salicylsäure 583.  
 Dioxy-benzaminoacetophenon 253.  
 — benzylaminoacetophenon 255.  
 Dioxybis-acetaminochinon 282.  
 — acetaminoterephthalsäure-diäthylester 645.  
 — äthylaminoanthrachinon 290.  
 — anthrachinonylmercaptoacetaminanthrachinon 291.  
 — benzaminanthrachinon 291.  
 — chloracetaminanthrachinon 290.  
 Dioxybisdimethylaminoanthrachinon 290.  
 — benzhydrylnaphthochinon 294.  
 Dioxybis-methylaminoanthrachinon 290.  
 — sulfoanilinoanthrachinon 706.  
 — sulfomethylanilinoanthrachinon 722.  
 Dioxychinondi-anildicarbonsäurediäthylester 673.  
 — imiddicarbonsäurediäthylester 672.  
 — imiddinalonsäuretetraäthylester 673.  
 Dioxy-chinonylcrotonsäure, Dianil der 670.  
 — diäthylaminoanthrachinon 288.  
 Dioxydiamino-anthracen 242.  
 — anthrachinon 289, 291, 292.  
 Dioxydiaminoanthrachinon-disulfonsäure 874, 875.  
 — sulfonsäure 873, 874.  
 Dioxydiamino-chinon 282.  
 — naphthacenchinon 293.  
 — terephthalsäurediäthylester 645.  
 Dioxydimethoxydiaminoanthrachinondisulfonsäure 876.  
 Dioxydimethylamino-acetophenon 254.  
 — anthrachinon 287.

*Di- siehe auch Bis-*

Dioxy-dimethylamino-fuchsondimethylaminumhydroxyd 279.  
 — dinaphthylamindisulfonsäure 827, 831.  
 Dioxyditoluidino-anthracen 242.  
 — anthrachinon 289, 290.  
 Dioxymethylaminoanthrachinon 285.  
 — heptylaminoacetophenon 255.  
 — methoxymethylbenzylaminoäthylphenanthrenchinon 296.  
 Dioxymethylaminoacetophenon 254.  
 — aminoanthrachinon 287.  
 — anilinoacetophenon 255.  
 — benzoylaminoäthylphenanthrenchinon 292.  
 Dioxynaphthochinonanil 263.  
 Dioxynaphthylaminoacetophenon 255.  
 — anthrachinon 289.  
 Dioxy-oxyäthylaminoacetophenon 255.  
 — phenetidinoacetophenon 255.  
 — tetraaminoanthrachinon 291, 292.  
 — toluidinoanthrachinon 288, 289.  
 — xyloidinoanthrachinon 289.  
 Dipentennitrol-anilin 8.  
 — benzylamin 8.  
 Diphenacylamin 53.  
 — anilin 53.  
 — nitrosamin 55.  
 — toluidin 54.  
 Diphenetidindisulfonsäure 859.  
 Diphenylamin-carbonsäure 327.  
 — carbonsäuresulfonsäure 691, 704, 878.  
 — dicarbonsäure 354, 409, 435.  
 — disulfonsäure 704, 779.  
 Diphenylamino-anthrachinon 180.  
 — benzoessäure 330.  
 — benzoylharnstoff 321.  
 — phenylfulgensäure 575.  
 Diphenylaminsulfonsäure 699.  
 — anthranilsäure 330.  
 — bisulfodimethylamino-phenyläthyl 799.  
 — diphenacyläthylendiamin 55.  
 Diphenylenbisaminobenzoessäure 357.

Diphenylen-bischloramino-phenylessigsäurenitril 476.  
 — biscyanbenzylamin 474.  
 — dianthranilsäure 357.  
 Diphenyliminodiessigsäureäthylesternitril 473.  
 Diphenylindicarbonsäure 567, 568.  
 Diphenylmethylenamino-benzoessäure 430.  
 Diphenylnaphthylendiamindisulfonsäure 786.  
 — sulfonsäure 756.  
 Dipropäsin 434.  
 Direktindigoblau 829.  
 Disulfo-aminonaphthoesäure 880.  
 — naphthylsulfamidsäure 785.  
 Disulfonsäuren, Aminoderivate der 778.  
 Dithiocarboxyaminozimtsäure 519.  
 Ditoluidino-anthrachinon 199, 206, 213.  
 — anthrachinonsulfonsäure 869.  
 — anthrahydrochinon 242.  
 — anthrarufin 290.  
 — chinizarin 289.  
 — chinon 142.  
 — chinonbistolylimid 142.  
 Ditoluidinomethyl-chinon 150, 151.  
 — chinonbistolylimid 151.  
 — chinontolylimid 150.  
 Ditoluidino-naphthalinsulfonsäure 756.  
 — toluchinon 150, 151.  
 — toluchinonbistolylimid 151.  
 — toluchinontolylimid 150.  
 Ditolynaphthylendiaminsulfonsäure 756.  
 Diureidobenzoessäure 454.  
 δ-Säure = Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763).

## E.

Echtsäure-fuchsin 841.  
 — violett 731.  
 Eikonogen 848.  
 Eriochrom-blauschwarz 846.  
 — rot 846.  
 Erioglaucin A 855.  
 Essigsäuredibromdiäthylamino-benzophenoncarbonsäureanhydrid 666.  
 — benzoylbenzoessäureanhydrid 666.

Essigsäuredibromdimethylamino-benzophenoncarbonsäureanhydrid 665.  
 — benzoylbenzoessäureanhydrid 665.  
 Essigsäuredichlordiäthylamino-benzophenoncarbonsäureanhydrid 664.  
 — benzoylbenzoessäureanhydrid 664.  
 Essigsäuredichlordimethylamino-benzophenoncarbonsäureanhydrid 663.  
 — benzoylbenzoessäureanhydrid 663.  
 Essigsäuretetrachlordiäthylamino-benzophenoncarbonsäureanhydrid 665.  
 — benzoylbenzoessäureanhydrid 665.  
 Essigsäuretetrachlordimethylamino-benzophenoncarbonsäureanhydrid 664.  
 — benzoylbenzoessäureanhydrid 664.  
 Eugenol-acetaminobenzoat 339, 396, 432.  
 — aminobenzoat 319, 389, 423.

## F.

F-Säure = Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763).  
 Formamino-acetophenon 42.  
 — alizarin 285.  
 — benzoessäure 336, 395, 432.  
 — benzonitril 395.  
 — campher 13.  
 — isopropenylbenzoessäure 528.  
 — methylbenzoessäure 485.  
 Formaminophenyl-essigsäure 459, 460, 470.  
 — propiolsäureäthylester 531.  
 Formamino-salicylsäure 578.  
 — toluylsäure 485.  
 Formyläthylaminobenzoessäure 337.  
 Formylamino- s. Formamino-  
 Formyl-anthranilsäure 313, 336.  
 — benzylaminobenzoessäure 337.  
 — methylaminobenzoessäure 337.  
 — naphthylendiaminsulfonsäure 768.  
 — nitrobenzylaminobenzoessäure 396.  
 — phenacylaminobenzoessäure 337.

Formyl-phenylalanin 494, 498, 501.  
 — tyrosin 613.  
 F-Säure = Naphthylamin-(2)-sulfonsäure-(7) (S. 763).  
 Fuchsinleuko-cyanid 550.  
 — sulfonsäure 777.

## G.

$\gamma$ -Säure = 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828).  
 Gluc- s. Glyk-.  
 Glutacondialdehyd-bissulfon-anil 701.  
 — dinitrocarboxyanil 382.  
 Glykolalanyl-glycyltyrosin 617.  
 — tyrosin 618.  
 Glycylamino-acetophenon 48.  
 — benzoessäuremethylester 436.  
 Glycyl-jodphenylalanin 506.  
 — phenylalanin 498, 503.  
 — tyrosin 616.  
 — tyrosinäthylester 617.  
 — tyrosylglycin 622.  
 — tyrosylglycylalanin 622.  
 Glykolyl-aminobenzoessäure 354, 408.  
 — anthranilsäure 354.  
 Glykoecarboxyanil 336.  
 $\gamma$ -Säure = 7-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 828).  
 Guajacolocetaminobenzoat 432.  
 Guanidino-benzoessäure 345, 404.  
 — benzolsulfonsäure 704.  
 — phenylessigsäure 471.  
 Guanyl-anthranilsäure 345.  
 — sulfanilsäure 704.  
 Guineagrün 732.

## H.

H-Säure = 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3 6) (S. 840).  
 Helvetia-blau 705.  
 — grün 856.  
 Hept- s. auch Önanth-.  
 Heptyl-aminocetylbenzocatechin 255.  
 — anilinophenyläthylketon 70.  
 Hexahydro-anthranilsäure 299.  
 — benzylaminocarbonsäure 304, 305.

Hexahydro-benzylaminocarbonsäuremethylester 305.  
 — mandelsäure 461.  
 Hexamethyl-lignonblau 284.  
 — paraleukanilinsulfonsäure 773.  
 Hexylanilinophenyläthylketon 70.  
 Hippurylphenylalanin 503.  
 Hippurylphenylalanin-äthylester 504.  
 — azid 504.  
 — benzalhydrazid 504.  
 — hydrazid 504.  
 Hippurylresorcin 253.  
 Homoanthranilsäure 485.  
 Homorenon 254.  
 Homoveratrolylamino-acetoveratron 255.  
 — acetylbrenzcatechin-dimethyläther 255.  
 — dimethoxyphenylpropionsäure 636.  
 — veratrylessigsäure 636.  
 H-Säure = 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3 6) (S. 840).  
 Humulennitrolbenzylamin 21.  
 Hydrindonylharnstoff 72.  
 Hydrobenzamidbishydrocyanid 469.  
 Hydrochloridpennitrol-anilin 2.  
 — benzylamin 2.  
 Hydrochlorlimonennitrol-anilin 2.  
 — benzylamin 2.  
 Hydrochrysammid 292.  
 Hydrocyan-auramin 540.  
 — benzid 469.  
 — paracocanilin 548.  
 — phenylauramin 540.  
 — rosanilin 550.

## I.

I-Säure = 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823).  
 Iminoamino-methylbenzylacetophenon 175.  
 — phenylbutyrophenon 175.  
 Iminobis-atropasäurenitril 525.  
 — methoxyphenylessigsäurenitril 599.  
 — methylenbenzylcyanid 525.  
 — methylenecampher 20.  
 Iminobisphenyl-acrylsäurenitril 525.  
 — essigsäureäthylesternitril 473.  
 — propionsäurenitril 503.  
 Iminodicampher 13.

Indanthren B 191.  
 Indanthren-bordeaux B 207; B extra 184.  
 — braun 191.  
 — grau 204.  
 — marron 204.  
 — rot G und R 216.  
 Indophenol  $C_{13}H_{13}O_4N_2S$  713.  
 I-Säure = 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823).  
 Isatin-rot 279.  
 — säure 648.  
 — säuresulfonsäure 882.  
 Isatosäure 344.  
 Isatosäure-äthylester 345.  
 — diäthylester 346.  
 — dimethylester 346.  
 — methylester 344.  
 Isoaminocampher 17.  
 Isoamylamino-anthrachinon 179.  
 — benzoessäure 327, 393.  
 — carvenoxim 7.  
 — cyclohexancarbonsäure-äthylester 301.  
 — hexahydrobenzoessäure-äthylester 301.  
 — menthenon, Oxim des 7.  
 — phenylessigsäure 463.  
 Isoamylanthranilsäure 327.  
 Isoamylidenaminobenzoessäure 394.  
 Isoamylnitrosamino-benzoessäure 411.  
 — phenylessigsäure 475.  
 Isobutylamino-benzoessäure 327.  
 — methylbenzonitril 479.  
 Isobutyl-anthranilsäure 327.  
 — cyanbenzylamin 479.  
 Isobutylidenaminobenzoessäure 394.  
 Isobutyloxyanilino-chinonanil 249.  
 — methylchinonanil 253.  
 — toluchinonanil 253.  
 Isobutyrylamino-acetophenon 43.  
 — benzonitril 340, 397.  
 — methylbenzonitril 486.  
 — phthalsäuredimethylester 554.  
 — toluylsäurenitril 486.  
 Isobutyrylanthranilsäurenitril 340.  
 Isocyanbenzophenon 83.  
 Isonitroso- s. Oximino-.  
 Isopropenylanthranilsäure 528.  
 Isopropyl-aminotoluolsulfonsäure 721.  
 — anilinophenyläthylketon 69.  
 — anthranilsäure 513.

Isopropyliden-aminobenzoesäureisopropylidenhydrazid 334.  
 — anthranilsäureisopropylidenhydrazid 334.  
 Isovaleral- s. Isoamyliden-.  
 Isovaleryl-amino-benzonitril 340, 397.  
 — methylbenzonitril 486.  
 — toluylsäurenitril 486.  
 Isovaleryl-anthranilsäurenitril 340.  
 Isovaleryliden- s. Isoamyliden-.

## J.

J-Säure = 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823).  
 Jodacetaminobenzoesäure 373, 413, 438.  
 Jodacetyl-anthranilsäure 373.  
 — tyrosinäthylester 614.  
 Jodamino-benzoesäure 372, 373, 413, 438.  
 — benzolsulfonsäure 685, 708.  
 — naphthochinon 171.  
 — toluolsulfonsäure 727.  
 Jod-anilinsulfonsäure 685, 708.  
 — anthranilsäure 372, 373.  
 — dimethylaminobenzoesäure 438.  
 — gorgosäure 622.  
 Jodphenyl-alanin 505.  
 — anilinoformylalanin 506.  
 — carboxybenzoylalanin 506.  
 — chloracetylalanin 506.  
 — glycyllalanin 506.  
 — sulfondimethylaminozimtsäurenitril 628.  
 Jodpropionyltyrosinäthylester 614.  
 J-Säure = 6-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823).

## K.

K-Säure = 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (S. 839).  
 Keto- s. Oxo-.  
 Kresyl- s. Töyl-.  
 Krystallviolett-leuko-cyanid 549.  
 — sulfonsäure 775.  
 K-Säure = 8-Amino-naphthol-(1)-disulfonsäure-(3.5) (S. 839).  
 Kynursäure 342.

## L.

Lackrot P 686.  
 Lactylaminobenzoesäure 408.  
 Lanacylviolett 841.  
 LAURENTEsche Säure 744.  
 Leucyl-glycylphenylalanin 504.  
 — leucylphenylalanin 505.  
 Leucylphenyl-alanin 504.  
 — alaninäthylester 505.  
 Leucyl-triglycyltyrosin 617.  
 — tyrosin 618.  
 Leukanilinsulfonsäure 777.  
 Leuko-chinizarin-grün 242.  
 — phthalgrün 246.  
 Lichtgrün SF 856.  
 Lignon-blau 283.  
 — blaudicarbonsäure 358, 410.  
 — blaudisulfonsäure 706.  
 Limonennitrol-anilin 7, 8.  
 — benzylamin 8.  
 Litholrot 739.

## M.

M-Säure = 5-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(3) (S. 823).  
 Malachitgrün-leuko-cyanid 548.  
 — sulfonsäure 775.  
 Malaniliddicarbonsäure 409.  
 Malonaniliddicarbonsäure 344, 400, 433.  
 Malonanilsäureäthylester-carbonsäure 400.  
 Malonsäureamidhydroxylamid 934.  
 Malonyl-bisaminocetophenon 44.  
 — bisaminobenzoesäure 344, 400, 433.  
 — bisaminosalicylsäure 584.  
 — bisanthranoylanthranilsäure 360.  
 — bismethoxyaminobenzoesäure 584.  
 — dianthranilsäure 344.  
 Melanogenblau 264.  
 Menthennitrolbenzylamin 3.  
 Menthyl-aminoformylphenylalanin 502.  
 — carbaminyphenylalanin 502.  
 — ureidophenylelessigsäure 471.  
 — ureidophenylpropionsäure 502.  
 Mercapto- s. auch Sulfhydril-.  
 Mercaptoaminozimtsäure 654.  
 Mesoxalsäureäthylesternitril, Methylaminocarboxyanil des 450.

Metanilgelb 689.  
 Metanilsäure 688.  
 Methan-sulfaminobenzamid 362.  
 — sulfonylanthranilsäureamid 362.  
 Methoätheryl- s. Isopropenyl-.  
 Methoäthyl- s. Isopropyl-.  
 Methobutyl- s. Isoamyl-.  
 Methobutylon- s. Isovaleryl-.  
 Methopropyl- s. Isobutyl-.  
 Methopropylon- s. Isobutyryl-.  
 Methovinyl- s. Isopropenyl-.  
 Methoxyacetamino-benzaldehyd 234.  
 — benzoessäure 583.  
 — methylanthrachinon 278.  
 — zimtsäure 627.  
 Methoxy-acetoxyacetamino-benzoessäure 635.  
 — äthoxalylaminobenzoesäure 584.  
 Methoxyamino-anthrachinon 269, 277.  
 — benzaldehyd 234.  
 — benzaldoxim 234.  
 — benzoessäure 580, 593.  
 — benzoessäureäthylester 594.  
 — benzoessäuremethylester 594.  
 — benzolsulfonsäure 807, 813, 814.  
 — benzophenon 240.  
 — benzoylameisensäure 674.  
 — diphenylaminsulfonsäure 714, 715.  
 — methylanthrachinon 278.  
 — methylbenzophenon 241.  
 — naphthalinsulfonsäure 848.  
 — phenylelessigsäure 599.  
 — phenylglyoxylsäure 674.  
 — phenyltartronsäure 645.  
 — phenylzimtsäure 632.  
 — toluidinoanthrachinon 275.  
 — zimtsäure 626, 627.  
 Methoxyanilino-benzoessäure 591, 592.  
 — chinon 248.  
 — chinonanil 249.  
 — methylchinonanil 253.  
 — phenylelessigsäurenitril 599.  
 — toluchinonanil 253.  
 Methoxy-anisalaminochalkon 242.  
 — anisidinbenzoessäure 591.  
 — anthrachinonylmethoxyanthrachinonylamin 273.  
 — anthrachinonylmethylaminanthrachinonylamin 271.  
 Methoxybenzal- s. auch Anisal-.  
 Methoxybenzalamino-benzoesäure 430.

- Methoxybenzalamino-benzoesäureäthylester 431.  
 — benzolsulfonsäure 808.  
 — methoxybenzalacetophenon 242.  
 Methoxy-benzaminoanthrachinon 270.  
 — benzophenoncarboxyanil 431.  
 Methoxybenzoyl- s. Anisoyl-  
 Methoxybenzyliden- s. Anisal-  
 Methoxy-bisdimethylamino-  
 triphenylmethansulfonsäure 854, 855.  
 — bromnaphthylamino-  
 phenyllessigsäurenitril 600.  
 Methoxycarboxyphenyl-  
 harnstoff 597.  
 — malonamidsäureäthylester 584.  
 — oxamidsäureäthylester 584.  
 — phthalamidsäure 584.  
 — succinamidsäure 584.  
 Methoxy-chlornaphthyl-  
 aminophenyllessigsäurenitril 600.  
 — cyanbenzylamin 599.  
 — cyanbenzylanilin 599.  
 Methoxydiäthylamino-benzophenon 240.  
 — phenyllessigsäureamid 599.  
 — phenyllessigsäurenitril 599.  
 Methoxydiamino-anthrachinon 277.  
 — benzolsulfonsäure 817.  
 — benzophenoncarbonsäure 676.  
 — benzoylbenzoesäure 676.  
 Methoxydibenzoyloxymethyl-  
 benzoylaminoäthylphenanthrenchinon 296.  
 Methoxydimethylamino-benzoesäure 589.  
 — benzoesäurehydroxymethylat 589, 595.  
 — benzoesäuremethylbetain und seine Ammoniumbase 595.  
 — benzoesäuremethylester 589, 595.  
 — benzophenon 240.  
 — dimethylaminobenzoyltriphenylcarbinol 281.  
 — dimethylaminobenzoyltriphenylmethan 281.  
 Methoxydiphenylaminocarbonsäure 331, 332, 591, 592.  
 Methoxymethyl-acetylamino-benzoesäure 589.  
 — aminobenzoesäure 588, 595.  
 Methoxymethyl-aminobenzoesäuremethylester 588.  
 — aminophenyltartronsäure 645.  
 — benzalaminoacetophenon 48.  
 — benzalaminozimtsäureäthylester 522.  
 — nitrosaminobenzoesäure 589.  
 — nitrosaminobenzoesäuremethylester 589.  
 Methoxy-naphthylamino-benzoesäure 591.  
 — nitroäthoxyanilinoacetophenon 236.  
 — phenacylphenetidin 236.  
 — phenetidinoacetophenon 236.  
 Methoxyphenyl-aminophenylacrylsäure 631.  
 — bisaminoäthylidenglutarsäuredinitril 642.  
 — bisdimethylaminophenylbenzofurandihydrid 281.  
 — bisdimethylaminophenylphthalan 281.  
 — cyanazomethindimethylaminophenyl 652.  
 — dimethoxyaminophenylacrylsäure 643, 644.  
 — iminodimethylamino-phenyllessigsäurenitril 652.  
 — oxymethoxyaminophenylacrylsäure 643.  
 — serin 637.  
 Methoxy-thionylaminobenzoesäureäthylester 598.  
 — toluolsulfaminobenzophenon 240.  
 — ureidobenzoesäure 597.  
 Methylacetessigsäurecarboxyanilid 436.  
 Methylacetyl-aminoanthrachinon 181.  
 — aminoanthrachinonsulfonsäure 864.  
 — aminobenzoesäure 339.  
 — aminobenzolsulfonsäureamid 683.  
 — aminocampher 13.  
 — aminotoluolsulfonsäure 729.  
 — anilinsulfonsäureamid 683.  
 — anthranilsäure 339.  
 — isatinsäure 655.  
 Methyläthylacroleincarboxyanil 334.  
 Methyläthylamino-benzaldehyd 36.  
 — benzaldehyddimethylaminoanil 36.  
 — benzoesäure 429.  
 Methyläthylamino-benzoesäuremethylester 327.  
 — benzolsulfonsäure 699.  
 Methyläthyl-anilinsulfonsäure 699.  
 — anthranilsäuremethylester 327.  
 — phenylphenacylammoniumhydroxyd 52.  
 — sulfanilsäure 699.  
 — tolylphenacylammoniumbromid 52.  
 Methylamino-acetaminonaphthochinon 261.  
 — acetophenon 47, 50.  
 — acetylbrencatechin 254.  
 — äthylbenzaldehyd 63.  
 — äthylidenacetophenon 73.  
 — äthylidenäthyloncylohexadienon 154.  
 — äthylidenäthyloncylohexenon 154.  
 — alizarin 287.  
 — anilinoanthrachinon 198.  
 — anissäure 595.  
 — anthrachinon 179, 192.  
 — anthrachinonsulfonsäure 864, 865, 866.  
 — anthrachinonylmethylaminoanthrachinonylamin 212.  
 — anthranol 114.  
 — anthrapurpurin 296.  
 — anthron 114.  
 — benzalamin 24.  
 — benzaldehyd 25, 31.  
 — benzaldoxim 25.  
 — benzaminoanthrachinon 201, 207.  
 — benzoesäure 323, 391, 426.  
 — benzolsulfonsäure 682, 690, 699.  
 — benzophenon 77.  
 — benzylaminoanthrachinon 206.  
 — benzylaminotoluolsulfonsäure 730.  
 — campher 11.  
 — carbäthoxycyanmethylenaminobenzoesäure 450.  
 — carboxyphenylcyanazomethincarbonsäureäthylester 450.  
 — carboxyphenylcyanazomethinnitrophenyl 450.  
 — carboxyphenylcyanazomethinphenyl 449.  
 — carvenonoxim 7.  
 — chinonmethylimidoxim 135.  
 — chloranilinoanthrachinon 198.  
 — cyanbenzalamino-benzoesäure 449.



- Methylamino-dimethylamino-anthrachinon 213.  
 — dimethylaminobenzo-phenon 89.  
 — ditoluidinoanthrachinon 217.  
 — flavopurpurin 295.  
 — formylbenzylnitrocyanbenzalphenylendiamin 474.  
 — menthanon 3.  
 — menthenon, Oxim des 7.  
 — menthon 3.  
 Methylaminomethyl-anthra-chinon 221.  
 — benzaldehyd 57.  
 — benzaldehyddimethylami-noanil 57.  
 — benzoessäure 480.  
 — benzonitril 478.  
 — chinonoxim 151.  
 — isopropylchinon 153.  
 Methylamino-naphthalinsul-fonsäure 742, 753, 759, 761, 764.  
 — naphthochinon 162.  
 — naphtholsulfonsäure 829.  
 — naphthylketon 75.  
 — nitroanilinoanthrachinon 198.  
 — nitrocyanbenzalaminoben-zoessäure 450.  
 — oxysulfophenylpropion-säure 882.  
 — perezon 257.  
 Methylaminophenyl-essig-säure 462.  
 — glyoxylsäure 651.  
 — ketazin 47.  
 — milchsäuremethylamid 624.  
 — naphthochinon 226.  
 — tartronsäure 641.  
 Methylamino-pipitzahoin-säure 257.  
 — thioformylauramin 95.  
 — thymochinon 153.  
 — toluidinoanthrachinon 199, 205.  
 — toluidinoanthrachinonsul-fonsäure 868.  
 — toluidinomethylanthra-chinon 223.  
 — toluolsulfonsäure 726, 729.  
 — toluylaldehyd 57.  
 — toluylsäure 480.  
 — triphenylcyclohexenol-carbonsäureäthylester 634.  
 Methylanilindisulfonsäures Natrium 701.  
 Methylanilino-acetophenon 51.  
 — acetylbrencatechin 255.  
 — acetylpyrogallol 283.  
 Methylanilino-benzaldehyd 37.  
 — benzoessäure 429.  
 — benzolsulfonsäure 700.  
 — benzophenon 83.  
 — benzylacetessigsäureäthyl-ester 659.  
 — benzylcyclopentanoncar-bonsäureäthylester 660.  
 — gallacetophenon 283.  
 — methylenacetophenon 71.  
 — methylenbutyrophenon 73.  
 — methylencampher 19.  
 — phenyllessigsäureäthylester 465.  
 — phenyllessigsäureamid 465.  
 — phenyllessigsäurenitril 466.  
 — propiophenon 61.  
 — toluolsulfonsäure 730.  
 Methyl-anilinsulfonsäure 682, 690, 699.  
 — anthranilsäure 323, 479, 481, 485.  
 — auramin 93.  
 — auraminbisjodmethylat-hydrojodid 98.  
 — azophenin 141.  
 Methylbenzalamino-benzo-ssäure 430.  
 — benzylmalonsäureäthyl-esternitril 563.  
 — benzylmalonsäureamid-nitril 563.  
 — methylbenzalacetophenon 118.  
 — methylchalkon 118.  
 Methylbenzidincarbonssäure 542.  
 Methylbenzoyl-aminobenz-aldehyd 26.  
 — aminobenzoessäure 342.  
 — anthranilsäure 342.  
 — isatinsäure 656.  
 — phenylcarbamidsäure-äthylester 106.  
 — phenylcarbamidsäureme-thylester 105, 106.  
 — phenylurethan 106.  
 Methylbenzylamino-benzaldehyd 37.  
 — benzolsulfonsäure 690, 711.  
 — benzophenon 83.  
 — phenylglyoxylsäure 653.  
 Methylbenzylanilinsulfon-säure 690, 711.  
 Methylbisbromoxyformyl-benzylamin 237.  
 Methylbisdimethylamino-benzalcylohexanon 122.  
 — benzalcylopentanon 122.  
 — benzhydrylacetessigsäure-methylester 668.  
 — benzhydrylacetone 112.  
 — benzhydrylacetylacetone 176.  
 Methylbisdimethylamino-phenylmethylenthioharn-stoff 95.  
 Methyl-campherylharnstoff 15.  
 — campherylnitrosamin 16.  
 — carbäthoxyanthranilsäure 347.  
 — carbomethoxyanthranil-säure 347.  
 Methylcarboxyphenyl-carb-amidsäuremethylester 347.  
 — glycin 352.  
 — guanidin 404, 408.  
 — harnstoff 403, 434.  
 — urethan 347.  
 Methylcyanbenzyl-amin 462, 478.  
 — anilin 466.  
 — nitrocyanbenzalphenylen-diamin 474.  
 Methyl-diäthylcyanbenzyl-ammoniumjodid 463.  
 — diäthylphenylbetain 463.  
 — dimethylaminocyanben-zylanilin 477.  
 — dinitrocyanphenylnitramin 383.  
 — diphenacylamin 53.  
 Methyl-diphenylamin-carbon-säure 330, 429.  
 — carbonssäuresulfonsäure 721, 726.  
 — sulfonsäure 700.  
 Methylen-aminobenzoessäure, polymere 333, 394, 430.  
 — aminobenzonitril, poly-meres 333.  
 — anthranilsäure, polymere 333.  
 — anthranilsäurenitril, poly-meres 333.  
 — bisaminoacetophenon 47.  
 — bisaminobenzoessäure 332, 430.  
 Methylenbisphenylglycin-car-bonsäure 570.  
 — carbonssäurediäthylester 571.  
 — carbonssäuredimethylester 571.  
 Methylendianthranilsäure 332.  
 Methylformyl-aminobenzo-ssäure 337.  
 — anthranilsäure 337.  
 — phenylharnstoff 26.  
 Methyl-glycylaminobenzo-ssäuremethylester 358, 436.  
 — glycylaminosalicylsäure-methylester 585.  
 — glycylanthranilsäureme-thylester 358.  
 — guanidinobenzoessäure 404, 408.

Methyl-hydroekgonidinäthyl-  
ester 309.  
— iminobisatropasäurenitril  
525.  
— iminobismethylenbenzyl-  
cyanid 525.  
— iminobisphenylacrylsäure-  
nitril 525.  
— mercaptoacetaminoben-  
zoesäure 579.  
— naphthionsäure 742.  
— naphthylamindisulfon-  
säure Natrium 742.  
— naphthylaminsulfonsäure  
742, 753, 759, 761, 764.  
— nitraminobenzolsulfon-  
säure 707.  
— nitrobenzylaminobenzoe-  
säure 342.  
— nitrobenzoylanthranil-  
säure 342.  
Methylnitrosamino-benzoe-  
säure 363, 437.  
— campher 16.  
— methylbenzoesäure 481.  
— toluylsäure 481.  
Methyl-oxyäthylaminocam-  
pher 12.  
— oxyaminonaphthylketon  
239.  
— pentenylidenaminobenzoe-  
säure 334.  
— pentenylidenanthranil-  
säure 334.  
— phenacyl- s. auch Tolacyl-  
— phenacylamin 50.  
— phenacylanilin 51.  
Methylphenyl-benzylaminsul-  
fonsäure 730.  
— benzylphenacylammo-  
niumbromid 53.  
— camphozformenamin 19.  
— cyanazomethindimethyl-  
aminophenyl 652.  
— glycincarbonsäure 352.  
— glycolsulfonsäure 726, 730.  
— iminodiessigsäure 472.  
— phenacylamin 51.  
— sulfanilsäure 700.  
Methylpropionylisatinsäure  
655.

Methyl-pulegonamin 3.  
— sulfanilsäure 699.  
— sulfobenzylanilin 730.  
— sulfobenzylanilinsulfon-  
säure 731.  
— sulfophenylbenzylamin-  
sulfonsäure 731.  
Methylthio- s. Methylmer-  
capto-.  
Methyl-triphenylaminicarbon-  
säure 330.  
— tyrosin 612.  
— tyrosinsulfonsäure 882.  
— ureidobenzaldehyd 26.  
— ureidobenzoesäure 403, 434.  
MICHLERSches Keton 89.  
Monocarbonsäuren, Amino-  
derivate der 299.  
Monooxo-Verbindungen,  
Aminoderivate der 1.  
Monosulfinsäuren, Aminoderi-  
vate der 678.  
Monosulfonsäuren, Aminoderi-  
vate der 681.  
M-Säure = 5-Amino-naph-  
thol-(1)-sulfonsäure-(3)  
(S. 823).

## N.

Nacht-blau 98.  
— grün 731.  
Naphthalingrün 857.  
Naphthalinsulfamino-benzoe-  
säure 361.  
— benzoesäureäthylester 361.  
— benzoylchlorid 362.  
Naphthalinsulfonyl-anthranil-  
säure 361.  
— anthranilsäureäthylester  
361.  
— anthranilsäurechlorid 362.  
— glycylytyrosin 617.  
— phenylalanin 505.  
Naphthazarinzwischen-  
produkt 263, 264.  
Naphthionsäure 739.  
Naphthochinon-bisdimethyl-  
aminophenylmethid 128.  
— dianilid 163.

Naphthochinonyl-amino-  
benzoesäure 335.  
— aminobenzolsulfonsäure  
701.  
— aminosalicylsäure 583.  
— anthranilsäure 335.  
— benzoylphenylendiamin  
167.  
— phenylendiamin 168.  
— sulfanilsäure 701.  
Naphtholblau, Base des 128.  
Naphtholblauschwarz 841.  
Naphthylamindisulfonsäure<sup>1)</sup>  
783, 784, 785, 786, 787,  
788, 789, 790, 791, 792.  
Naphthylamino-acetophenon  
53.  
— acetylbrencatechin 255.  
— anthrachinon 180.  
— anthrachinonsulfonsäure  
868.  
— benzoesäure 331.  
— benzolsulfonsäure 691, 700.  
Naphthylaminobenzyl-acet-  
essigsäureäthylester 659.  
— acetophenon 108.  
— acetylaceton 155.  
— brencztraubensäureäthyl-  
ester 656.  
— oxaleessigsäureäthylester  
671.  
Naphthylamino-butyro-  
phenon 66.  
— chinizarin 289.  
— desoxybenzoin 104.  
— dimethylcyclohexanon 5.  
— formylphenylalanin 495.  
— formyltyrosin 615.  
— naphthochinonnaphthyl-  
imid 166.  
— naphtholdisulfonsäure 842.  
— phenyleessigsäure 468.  
— phenyleessigsäureamid 468.  
— phenyleessigsäurenitril 468.  
— phenylpropiofenon 108.  
— propiofenon 61.  
— salicylsäure 581.  
Naphthylaminschwarz D 792.  
Naphthylaminsulfonsäure<sup>2)</sup>  
738, 739, 744, 748, 750,  
752, 757, 758, 760, 763, 765.

<sup>1)</sup>  $\beta$ -Naphthylamin- $\gamma$ -disulfonsäure,  $\beta$ -Naphthylamindisulfonsäure G, Amido-G-Säure 784. —  $\beta$ -Naphthylamindisulfonsäure C 786. —  $\alpha$ -Naphthylamindisulfonsäure S,  $\alpha$ -Naphthylamin- $\delta$ -disulfon-  
säure 787. — DAHLsche  $\alpha$ -Naphthylamindisulfonsäure III 788. —  $\alpha$ -Naphthylamin- $\epsilon$ -disulfonsäure  
789. — DAHLsche  $\alpha$ -Naphthylamindisulfonsäure II 790. —  $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -disulfonsäure 791. —  
 $\alpha$ -Naphthylamindisulfonsäure B 791. —  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -disulfonsäure,  $\beta$ -Naphthylamindisulfon-  
säure R, Amido-R-Säure 792.

<sup>2)</sup> TORIASsche Säure 738. — Naphthionsäure 739. —  $\alpha$ -Naphthylaminsulfonsäure L, LAURENT-  
sche Säure 744. —  $\beta$ -Naphthylamin- $\gamma$ -monosulfonsäure, DAHLsche  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfonsäure III  
748. —  $\beta$ -Naphthylamin- $\alpha$ -monosulfonsäure, DAHLsche  $\beta$ -Naphthylaminmonosulfonsäure I 750. —  
 $\alpha$ -Naphthylaminmonosulfonsäure S, SCHÖLLKOPFSche  $\alpha$ -Naphthylaminmonosulfonsäure 752. —  
 $\alpha$ -Naphthylamin- $\lambda$ -monosulfonsäure 757. — CLEVESche Naphthylaminmonosulfonsäure  $\gamma$  757. —  
CLEVESche Naphthylaminmonosulfonsäure  $\beta$ ,  $\alpha$ -Naphthylamin- $\mu$ -monosulfonsäure 758. — BRÖNNER-  
sche Säure (DAHLsche  $\beta$ -Naphthylaminsulfonsäure II) 760. —  $\beta$ -Naphthylaminsulfonsäure F,  
 $\beta$ -Naphthylamin- $\delta$ -monosulfonsäure 763. — CLEVESche Naphthylaminmonosulfonsäure  $\theta$  765.

- Naphthylamin-tetrasulfon-  
säure 803.  
 — trisulfonsäure 800, 801, 802.  
 Naphthyl-anilinsulfonsäure  
691, 700.  
 — anthranilsäure 331.  
 — auramin 95.  
 — bisphenacylbenzylamin  
109.  
 Naphthylcarbaminyl- s.  
 Naphthylaminoformyl-  
 Naphthyldeacylamin 104.  
 Naphthylendiamindisulfon-  
säure 785, 786, 787, 789,  
790, 791, 793, 794.  
 Naphthylendiamin-(1.8)-  
disulfonsäure L 790.  
 Naphthylendiamin-sulfon-  
säure 754, 755, 756, 766,  
767, 768, 769.  
 — trisulfonsäure 802.  
 Naphthyl-guanidinobenzoe-  
säure 405.  
 — nitrophenacylamin 56.  
 — phenacylamin 53.  
 — sulfanilsäure 700.  
 — sulfondimethylaminozimt-  
säurenitril 628.  
 — ureidomethylcyclohexan-  
carbonsäure 303.  
 — ureidooxyphenylpropion-  
säure 615.  
 — ureidophenylpropionsäure  
495.  
 Neupatentblau 741, 746, 883.  
 Neutralgrau 829.  
 Nirvanin 586.  
 Nitroacetamino-anthrachinon  
187.  
 — benzaldehyd 28, 29, 39 (vgl.  
937).  
 — benzaldoximacetat 39.  
 — benzaminocessigsäurenitril  
375.  
 — benzoesäure 374, 378, 379,  
414, 415, 417, 440, 444.  
 — benzoesäureäthylester 374;  
s. auch 375, 378, 444.  
 — benzoesäuremethylester  
417; s. auch 440.  
 — benzolsulfonsäure 695.  
 — benzoylglycinnitril 375.  
 — benzylcyanid 458.  
 — chloracetyl-pseudocumol  
68.  
 — chloracetyl-toluol 64.  
 — chloracetyl-xylyl 67.  
 — hippursäurenitril 375.  
 — hydrozimtsäure 493.  
 — isophthalsäure 556.  
 — methylbenzoesäure 481,  
483, 487.  
 — naphthalinsulfonsäure 744.  
 — naphthoesäure 534, 536.  
 — phenolsulfonsäure 816.  
 Nitroacetamino-phenylessig-  
säurenitril 458.  
 — phenylglyoxylsäure 650.  
 — phenylmilchsäuremethy-  
keton 238.  
 — phenylpropionsäure 493.  
 — pseudocumolsulfonsäure  
737.  
 — toluylsäure 481, 483, 487.  
 — trimethylbenzolsulfon-  
säure 737.  
 — zimtsäure 523.  
 Nitroacetyl-anilinsulfonsäure  
695.  
 — anthranilsäure 374, 378,  
379.  
 — anthranilsäureäthylester  
374; s. auch 375, 378.  
 — isatinsäure 650.  
 — naphthylaminsulfonsäure  
744.  
 Nitroäthoxyacetaminoaceto-  
phenon 235.  
 Nitroäthylamino-anthra-  
chinon 189.  
 — anthrachinonsulfonsäure  
867.  
 — benzoesäure 374, 416, 442.  
 — benzophenon 86.  
 Nitroäthylanthranilsäure 374.  
 Nitroamino-acetophenon 46.  
 — anilinobenzoesäure 448.  
 — anilinobenzolsulfonsäure  
712.  
 — anilinonaphthalindisulfon-  
säure 783.  
 — anthrachinon 187, 188,  
189, 195, 196.  
 — benzalacetophenon 117.  
 — benzaldehyd 28, 29, 39.  
 — benzaldehydsemicarbazon  
39.  
 — benzaldoxim 39.  
 — benzaminonaphtholsulfon-  
säure 828.  
 — benzazid 440.  
 — benzhydrazid 376; s. auch  
416, 439.  
 — benzoesäure 373, 374, 375,  
378, 414, 415, 417, 439,  
440.  
 Nitroaminobenzoesäure-  
benzalhydrazid 416, 440.  
 — isopropylidenhydrazid 416,  
439.  
 — nitrobenzalhydrazid 416.  
 — oxybenzalhydrazid 416.  
 — salicylalhydrazid 440.  
 — sulfonsäure 879.  
 Nitroamino-benzoldisulfon-  
säure 781.  
 — benzolsulfonsäure 685, 686,  
695, 708.  
 — benzophenon 79, 86.  
 — benzylcyanid 458.  
 Nitroamino-benzylsulfonsäure  
733.  
 — chalkon 117.  
 — dimethylbenzoesäure 510.  
 Nitroaminodiphenylamin-  
carbonsäure 448.  
 — disulfonsäure 716.  
 — sulfonsäure 687, 688, 712.  
 Nitroamino-hydrozimtsäure  
492; s. auch Nitrophenyl-  
alanin.  
 — isodurylsäurenitril 514.  
 — isophthalsäure 556.  
 — kresolsulfonsäure 819, 820.  
 — mesitylensäure 510.  
 — methylbenzoesäure 481,  
482, 486, 487, 489.  
 — methylphenylglutarsäure  
563.  
 — naphthalinsulfonsäure 744,  
747, 752, 757, 760, 766.  
 — naphthoesäure 534, 537.  
 — naphtholsulfonsäure 837,  
849.  
 — oxymethylbenzaldehyd-  
nitroanil 237.  
 — phenanthrenchinon 220.  
 — phenolsulfonsäure 810,  
811, 816.  
 Nitroaminophenyl-essigsäure  
458, 476.  
 — essigsäurenitril 458.  
 — glutarsäure 563.  
 — isobuttersäure 512.  
 — naphthylamindisulfon-  
säure 783.  
 — propionsäure 492; s. auch  
Aminonitrophenyl-  
propionsäure.  
 Nitroamino-pseudocumol-  
sulfonsäure 737.  
 — salicylsäure 579, 586.  
 — stilbendisulfonsäure 798.  
 — toluolsulfonsäure 725, 727,  
730, 733.  
 — toluylsäure 481, 482, 486,  
487; s. auch Nitrobenzyl-  
aminocarbonsäure.  
 — trimethylbenzolsulfon-  
säure 737.  
 — trimethylbenzonitril 514.  
 — xlenolmethylether-  
sulfonsäure 821.  
 — xyloisulfonsäure 735, 736.  
 — zimtsäure 520, 523.  
 — zimtsäureamid 520.  
 Nitroanilindisulfonsäure 781.  
 Nitroanilino-acetophenon 51.  
 — anthrachinon 180, 188,  
189.  
 — benzoesäure 374, 377, 442.  
 — benzolsulfonsäure 696,  
709.  
 — benzophenon 79, 86.  
 — benzyldeoxybenzoin 125.

- Nitroanilino-benzylmalon-  
 säuredimethylester 562.  
 — benzylsulfonsäure 733.  
 — diphenyläthylbenzylketon  
 126.  
 — diphenylpropiophenon  
 125.  
 — hydrozimtsäure 494.  
 — methylbenzoesäure 489.  
 — methylbenzonitril 484.  
 — methylchinon 149.  
 — naphthochinon 163.  
 — naphthochinonanil 171.  
 — naphthochinonnitroanil  
 165.  
 — phenylbuttersäuremethyle-  
 ester 511.  
 Nitroanilinophenyllessigsäure-  
 äthylester 463.  
 — amid 464.  
 — nitril 465.  
 Nitroanilino-sulfoanilino-  
 benzolsulfonsäure 712.  
 — toluchinon 149.  
 — toluolsulfonsäure 723, 733.  
 Nitroanilinsulfonsäure 686,  
 686, 695, 707, 708.  
 Nitroanisidino-benzolsulfon-  
 säure 686, 687.  
 — benzophenon 79.  
 Nitroanthrachinonyl-dinitro-  
 anthrachinonylamin 196.  
 — nitroanthrachinonylamin  
 196.  
 — urethan 187, 188, 196.  
 Nitroanthranilsäure 373, 374,  
 375, 378.  
 Nitroanthranilsäure-diessig-  
 säure 375.  
 — hydrazid 376.  
 — sulfonsäure 879.  
 Nitrobenzalamino-anthra-  
 chinon 193.  
 — benzoesäure 334.  
 — benzoesäurebenzalhydra-  
 zid 378.  
 — benzolsulfonsäure 701.  
 — nitrobenzalacetophenon  
 116.  
 — salicylsäure 582.  
 Nitrobenzal-anilinsulfonsäure  
 701.  
 — anthranilsäure 334.  
 — anthranilsäurebenzal-  
 hydrazid 378.  
 Nitrobenzaldehydnitro-  
 aminobenzoylhydrazon  
 416.  
 Nitrobenzal-dimethylamino-  
 benzalaceton 119.  
 — sulfanilsäure 701.  
 Nitrobenzamino-anthrachinon  
 188, 189.  
 — benzamid 397.  
 — benzoesäure 341, 397.  
 Nitrobenzamino-benzoesäure-  
 äthylester 341, 374.  
 — benzoesäuremethylester  
 341, 417, 440.  
 — benzonitril 397, 398.  
 — methylbenzonitril 486.  
 — naphtholsulfonsäure 825.  
 — phthalsäuredimethylester  
 554.  
 — toluylsäurenitril 486.  
 Nitrobenzoyl-anilinobenzoe-  
 säure 342.  
 — anthranilsäure 341.  
 — anthranilsäureäthylester  
 341, 374.  
 — anthranilsäuremethylester  
 341.  
 — anthranoylanthranilsäure  
 359.  
 — cyanid, Bromcarbäthoxy-  
 anil des 370; Oxy carb-  
 oxyanil des 584.  
 — dianthranoylanthranil-  
 säure 360.  
 — methylaminobenzoesäure  
 342.  
 Nitrobenzyl-acetyl-amino-  
 benzoesäure 396.  
 — amincarbonsäure 489.  
 — aminobenzoesäure 331,  
 393.  
 — aminobenzolsulfonsäure  
 700.  
 — aminonaphtholsulfonsäure  
 825.  
 — anilinsulfonsäure 700.  
 — anthranilsäure 331.  
 — formylaminobenzoesäure  
 396.  
 — sulfanilsäure 700.  
 Nitrobis-äthylbenzylamino-  
 triphenylmethansulfon-  
 säure 773.  
 — äthylsulfobenzylamino-  
 triphenylcarbinolsulfon-  
 säure 855.  
 — äthylsulfobenzylamino-  
 triphenylmethansulfon-  
 säure 773.  
 — dimethylaminobenzo-  
 phenon 99.  
 — dimethylaminotriphenyl-  
 methansulfonsäure 774.  
 — methylanthrachinonyl-  
 phenylendiamin 222.  
 — phenacylbenzylamino-  
 toluol 109.  
 — phenacylbenzylanilin 108.  
 Nitrocarboxyphenyl-biuret  
 417.  
 — iminodiessigsäure 375.  
 Nitrochloracetamino-methyl-  
 benzaldehyd 58, 59.  
 — methylzimtsäure 527, 528.  
 — toluylaldehyd 58, 59.  
 Nitrochloranilino-acetophenon  
 51, 56.  
 — benzolsulfonsäure 686.  
 Nitro-cinnamalaminosalicyl-  
 säure 582.  
 — cyanbenzalaminosalicyl-  
 säure 584.  
 — cyanbenzylanilin 465, 484.  
 — cyandiphenylamin 377,  
 443.  
 — desyltoluidin 104.  
 Nitrodiäthylamino-anthra-  
 chinon 189.  
 — benzoesäure 442.  
 — methylbenzoesäure 489.  
 Nitro-diäthylbenzylamin-  
 carbonsäure 489.  
 — diaminobenzoesäure 453.  
 — diaminobenzolsulfonsäure  
 712.  
 — dianilinobenzolsulfonsäure  
 712.  
 — dianilinochinon 145.  
 Nitrodimethylamino-aceto-  
 phenon 46.  
 — anthrachinon 188, 189.  
 — benzalacetophenon 116.  
 — benzalanilin 33.  
 — benzaldehyd 28, 39.  
 — benzalindandion 227.  
 — benzoesäure 377, 441.  
 — benzolsulfonsäure 686, 711.  
 — benzophenon 86.  
 — benzophenoncarbonsäure  
 667.  
 — benzoylbenzoesäure 667.  
 — chalkon 116.  
 — dibenzalacetone 119.  
 — formyldiphenylsulfon 234.  
 — önanthophenon 69.  
 Nitrodimethyl-anilinsulfon-  
 säure 686, 711.  
 — anthranilsäure 377.  
 — diphenylamincarbonsäure  
 378, 443.  
 — phenylanthranilsäure 378.  
 Nitrodioxyamino-chinon 282.  
 — cyanbenzoesäureäthylester  
 645.  
 — terephthalsäureäthylester-  
 nitril 645.  
 Nitrodiphenylamin-carbon-  
 säure 328, 329, 374, 377,  
 442.  
 — carbonsäuresulfonsäure  
 687.  
 — disulfonsäure 709, 710.  
 — sulfonsäure 686, 709.  
 Nitro-diphenylphenylendi-  
 aminsulfonsäure 712.  
 — formaminobenzoesäure  
 444.  
 Nitromethoxyaminodime-  
 thylbenzolsulfonsäure  
 821.

- Nitromethoxy-anilinobenzo-  
 phenon 241.  
 — diphenylaminsulfonsäure  
 686, 687.  
 — phenacylaminophenol-  
 äthyläther 236.  
 Nitromethylacetylaminobenz-  
 anthrachinon 187.  
 — benzoessäure 444.  
 — benzoessäureäthylester 378.  
 Nitromethylacetyl-anthrani-  
 l-ssäureäthylester 378.  
 Nitromethylamino-anthra-  
 chinon 187, 188, 189.  
 — anthrachinonsulfonsäure  
 867.  
 — benzoessäure 373, 377, 415,  
 441.  
 — toluidinoanthrachinon 203,  
 209, 214.  
 Nitromethylanilino-aceto-  
 phenon 52.  
 — chinon 136.  
 — methylchinon 150.  
 — naphthochinon 165.  
 Nitromethylanilinophenyl-  
 essigsäure-äthylester 466,  
 467.  
 — amid 466.  
 — nitril 466.  
 Nitromethyl-anilinotolu-  
 chinon 150.  
 — anilinsulfonsäure 707.  
 — anthranilsäure 373, 377.  
 — cyanbenzylanilin 466.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
 377, 443.  
 — diphenylaminsulfonsäure  
 686, 709, 723; s. auch  
 Nitroanilinotoluolsulfon-  
 säure.  
 — sulfanilsäure 707.  
 Nitronaphthylamino-aceto-  
 phenon 56.  
 — anthrachinon 189.  
 — benzoessäure 443, 444.  
 Nitronaphthylaminsulfon-  
 säure 744, 747, 752, 757,  
 760, 766.  
 Nitronitro-aminooxymethyl-  
 benzalanilin 237.  
 — benzalaminochalkon 116.  
 — oxyanilinochinon 137.  
 — ureidobenzoessäure 378,  
 414, 415, 418, 444.  
 Nitrooxyacetamino-aceto-  
 phenon 235.  
 — benzylaceton 238.  
 Nitrooxyamino-benzoessäure  
 598.  
 — chinonimid 250.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
 450, 584.  
 — diphenylaminsulfonsäure  
 809.  
 Nitrooxyaminomethylbenzol-  
 sulfonsäure 819, 820.  
 Nitrooxyanilino-anthrachinon  
 276.  
 — chinonanil 250.  
 — naphthacenchinon 280.  
 — naphthalinsulfonsäure 760.  
 — naphthochinon 167.  
 Nitrooxydiphenylamin-car-  
 bonsäure 444, 581.  
 — carbonsäuresulfonsäure  
 687.  
 — sulfonsäure 687, 709.  
 Nitrooxy-ditoluidinoanthra-  
 chinon 275.  
 — methyldiphenylaminsul-  
 fonsäure 687.  
 — phenyl-naphthylaminsul-  
 fonsäure 760.  
 Nitrophenacyl-anilin 51.  
 — xyloidin 56.  
 Nitrophenyl-acetamino-  
 phenylacrylsäurenitril  
 545.  
 — alanin 506.  
 — anthranilsäure 374, 377.  
 — benzylaminocarbonsäure  
 489.  
 — bisdimethylaminophenyl-  
 acrylsäurenitril 546.  
 — cyanbenzyl-nitrosamin 475.  
 — diäthylaminophenylacryl-  
 säurenitril 545.  
 — dimethylaminophenyl-  
 acrylsäurenitril 545.  
 Nitro-phenylendiaminsulfon-  
 säure 712.  
 — phenylglycincarbonsäure  
 375.  
 Nitrophenyl-nitrosamino-  
 acetophenon 55.  
 — phenylessigsäureamid 475.  
 — phenylessigsäurenitril 475.  
 Nitrophenyl-phenacylnitros-  
 amin 55.  
 — sulfondimethylaminoben-  
 zaldehyd 234.  
 — sulfophenylphenylendi-  
 aminsulfonsäure 712.  
 Nitropropionyl-aminobenzo-  
 säure 379.  
 — anthranilsäure 379.  
 Nitrosoacetamino-diphenyl-  
 aminsulfonsäure 715.  
 — naphthol 157, 158, 159,  
 160, 167.  
 Nitrosoäthylamino- s. auch  
 Äthyl-nitrosamino-.  
 Nitroso-äthylaminobenzo-  
 säure 373.  
 — äthylanthranilsäure 364.  
 — aminonaphthalinsulfon-  
 säure 763.  
 — aminonaphthol 159, 160,  
 162.  
 Nitroso-aminophenol 134.  
 — anilinonaphthalindisulfon-  
 säure 784.  
 — anilinonaphthoesäure 535.  
 — benzaminoresorcin 247.  
 — bisdimethylaminobenz-  
 hydrylphenol 227.  
 — bromphenylglycincarbon-  
 säurediäthylester 371.  
 — campherylglycinäthylester  
 17.  
 — carboxyphenylglycin 344.  
 Nitroso-cyan-benzylanilin 475,  
 484, 489.  
 — methylaminobenzoessäure  
 364.  
 — methylanthranilsäure 364.  
 Nitroso-dezylanilin 104.  
 — diäthylaminokresol 152.  
 — diäthylaminophenol 132.  
 — diaminobenzol 135.  
 — diaminotoluol 148.  
 — dicampherylammin 17.  
 Nitrosodimethylamino-benzo-  
 phenoncarbonsäure 666.  
 — benzoylbenzoessäure 666.  
 — diphenylmethancarbon-  
 säure 542.  
 — kresol 151.  
 — naphthol 158.  
 — phenol 131.  
 Nitroso-dimethylcyanbenzyl-  
 phenylendiamin 489.  
 — dimethylphenylendiamin  
 135.  
 — dipentennitrolanilin 9.  
 — diphenacylammin 55.  
 — diphenylaminocarbonsäure  
 364.  
 — diphenylphenylendiamin  
 136.  
 — limonennitrolanilin 8, 9.  
 Nitrosomethylamino- s. auch  
 Methyl-nitrosamino-.  
 Nitrosomethyl-aminobenzo-  
 säure 373.  
 — anilinophenylessigsäure-  
 amid 465.  
 — anilinophenylessigsäure-  
 nitril 466.  
 — anthranilsäure 363.  
 — cyanbenzylanilin 466.  
 Nitroso-nitrocyanbenzylanilin  
 475.  
 — nitrophenacylanilin 55.  
 — oxybisdimethylaminotri-  
 phenylmethan 227.  
 — oxydimethyldiphenylamin  
 149.  
 — phenacylanilin 55.  
 Nitroso-phenylamino- s.  
 Phenyl-nitrosamino-.  
 Nitroso-phenylanthranilsäure  
 364.  
 — phenylendiamin 135.

Nitrosophenyl-glycincarbon-  
säure 364.  
— glycinnitrilcarbonsäure  
364.  
— iminodiessigsäurediäthyl-  
ester 475.  
— iminodiessigsäuredi-  
methylester 475.  
— naphthylamindisulfon-  
säure 784.  
Nitrosotoluidinomethylphenol  
149.  
Nitrosotriamino-cyanbenzoe-  
säure 672.  
— isophthalsäure 672.  
— isophthalsäurenitril 672.  
Nitrosotrimethylphenylendi-  
amin 135.  
Nitrosulfanilsäure s. Nitro-  
anilinsulfonsäure.  
Nitrosulfo-aminobenzoesäure  
879.  
— anilinoacetaminooanilino-  
benzolsulfonsäure 713.  
— anilinoaminoanilinobenzol-  
sulfonsäure 712.  
— anthranilsäure 879.  
— phenylacetaminophenyl-  
phenylendiaminsulfon-  
säure 713.  
— phenylaminophenyl-  
phenylendiaminsulfon-  
säure 712.  
Nitrothionylaminobenzoe-  
säure-äthylester 417.  
— methylester 417.  
Nitrotoluidino-anthrachinon  
188, 189.  
— benzoessäure 377, 443.  
— benzolsulfonsäure 686, 709.  
— benzylsulfonsäure 733.  
— toluolsulfonsäure 733.  
Nitrotoluidinsulfonsäure 727;  
s. auch Nitroaminotoluol-  
sulfonsäure.  
Nitro-tolylanthranilsäure 377.  
— trimethylaminooanthra-  
chinon 217.  
— tyrosin 620.  
— ureidobenzoesäure 414,  
415, 417, 444.  
— ureidobenzoesäuremethyl-  
ester 445; s. auch 415.  
— xylidinoacetophenon 58.  
— xylidinobenzoesäure 378,  
443.  
Nonylanilinophenyläthyl-  
keton 70.  
Novocain 424.

## O.

Önanth- s. auch Hept-  
Önanthoylaminobenzoesäure  
397.

Önanthyliden-aminobenzoe-  
säure 334.  
— anthranilsäure 334; dimere  
334.  
Opiansäurecarboxyanil 355.  
Origanennitrolbenzylamin 9.  
Orthanilsäure 681.  
Orthoform 590.  
Orthoform neu 594.  
Orthophosphorsäure- s. Phos-  
phorsäure.  
Oxalsäure-amidcarboxyphe-  
nylamidin 398.  
— biscarboxyphenylamidin  
399.  
— carboxyanilidamidoxim  
399.  
— carboxyanilidnitril 398.  
— dimethylamidincarboxy-  
phenylamidin 399.  
— nitrilcarboxyphenylamidin  
399.  
Oxalylbisamino-anisolsulfon-  
säure 809, 815.  
— benzoessäure 343, 398.  
— benzoessäureamid 400.  
— benzoessäurediamid 400.  
— benzoessäuremethylester  
399.  
— benzolsulfonsäure 703.  
— benzonitril 344, 400.  
— benzoylbrenztraubensäure-  
äthylester 670.  
— phthalsäuredimethylester  
554.  
— salicylsäure 583.  
Oxalyl-bismethoxyamino-  
benzolsulfonsäure 809,  
815.  
— bisnitroaminobenzolsul-  
fonsäure 709.  
— dianthranilsäure 343.  
— dianthranilsäuredinitril  
344.  
— disulfanilsäure 703.  
Oxaminviolett 824.  
Oxanilid-carbonsäure 398.  
— carbonsäureanilid 400.  
— dicarbonsäure 343, 398.  
Oxaniliddicarbonsäure-amid  
400.  
— diamid 400.  
— dimethylester 399.  
Oxanilid-disulfonsäure 703.  
— tetracarbonsäuretetra-  
methylester 554.  
Oxanilsäure-äthylester-carbon-  
säure 343, 398.  
— carbonsäureamid 343, 399.  
— carbonsäureanilid 399.  
— dicarbonsäuredimethyl-  
ester 554.  
Oxanilsäure-amidoximcarbon-  
säure 399.  
— carbonsäure 342, 398.

Oxanilsäurenitrilcarbon-  
säure 398.  
Oximino-acetaminobenzoyl-  
propionsäureäthylester  
670.  
— diphenyläthylamino-  
benzoessäure 335.  
— diphenyläthylanthranil-  
säure 335.  
Oxoäthylaminophenylchin-  
azolintetrahydridcarbon-  
säure 649.  
Oxoamine 1.  
Oxoamino-methyltribenzoyl-  
heptylen 231.  
— phenylchinazolintetra-  
hydridcarbonsäure 649.  
Oxocarbonsäuren, Aminoderi-  
vate der 646.  
Oxohydroxylaminophenyl-  
chinazolintetrahydrid-  
carbonsäure 649.  
Oxophenylhydrazinophenyl-  
chinazolintetrahydrid-  
carbonsäure 649.  
Oxyacetamino-acetophenon  
235, 236.  
— acetophenonoxim 235.  
— anthrachinon 267, 270,  
276.  
— anthrachinonimid 267.  
— benzalacetophenon 243.  
— benzoessäureäthylester 596.  
— benzoessäuremethylester  
596.  
— chalkon 243.  
— chinon 249.  
— methylbenzoessäure 602.  
— naphthochinon 260, 263.  
Oxyacetaminonaphthochinon-  
acetimid 263.  
— anil 261, 262.  
— imid 260.  
— methylimid 261.  
— oxim 261.  
Oxyacetaminotoluylsäure  
602.  
Oxyacetessigsäurecarboxy-  
anilid 436.  
Oxyacetoxycetaminooanthra-  
chinon 286.  
Oxyäthoxyphenylbisdimethyl-  
aminophenyl-benzofu-  
randihydrid 281.  
— phthalan 281.  
Oxyäthylamino-acetylbreuz-  
catechin 255.  
— benzoessäure 331, 430.  
— benzoessäuremethylester  
596.  
— benzophenoncarbonsäure  
675.  
— benzoylbenzoessäure 675.  
Oxyäthyl-anthranilsäure 331.  
— benzoessäure 388.



- Oxyalkylaminophenylpropionsäure 623.  
 Oxyamino-acetophenon 235, 236.  
 — anilinoanthrachinon 276.  
 — anthrachinon 267, 268, 272, 273, 275, 277.  
 — anthrachinonimid 267.  
 — anthrachinonsulfonsäure 871, 872.  
 — benzaldehyd 234.  
 — benzoesäure 577, 579, 587, 589, 591, 592, 593.  
 Oxyaminobenzoesäure-äthylester 594; s. auch 577, 590, 591 und Amino-salicylsäureäthylester.  
 — methylester 593; s. auch 577, 589, 591 und Amino-salicylsäuremethylester.  
 — methylestersulfonsäure 882.  
 — sulfonsäure 881, 882.  
 Oxyamino-benzoldisulfonsäure 817, 818.  
 — benzolsulfonsäure 806, 810, 812, 813, 814, 816, 817.  
 — benzonitril 594.  
 — benzophenon 239.  
 — benzylsulfonsäure 819, 820.  
 — chinon 248.  
 — chinonimid 248, 251.  
 — cuminsäure 625, 626.  
 — cuminsäureäthylester 625.  
 — cuminsäuremethylester 625.  
 — dimethylbenzolsulfonsäure 821.  
 — dimethyldiphenyldisulfonsäure 854.  
 — diphenolsäure 643.  
 Oxyaminodiphenylamin-carbonsäure 449, 585.  
 — carbonsäuresulfonsäure 716.  
 — sulfonsäure 714.  
 Oxyaminodiphenyl-dicarbon-säure 643.  
 — disulfonsäure 853.  
 — essigsäure 630.  
 Oxyaminoisophthalsäure 640.  
 Oxyaminoisopropylbenzoesäure-äthylester 625.  
 — methylester 625.  
 Oxyaminomethoxyphenyl-propionsäure 637.  
 Oxyaminomethyl-anthra-chinon 278.  
 — anthrachinonimid 278.  
 — benzoesäure 600, 601, 603.  
 Oxyaminomethylbenzoesäure-äthylester 601, 603; s. auch 600.  
 Oxyaminomethyl-benzoe-säuremethylester 604; s. auch 600, 603.  
 — benzolsulfonsäure 818, 819, 820.  
 — benzophenon 241.  
 — diphenylaminsulfonsäure 715.  
 — diphenylessigsäure 631.  
 — isopropylbenzolsulfonsäure 821.  
 — isopropylchinon 256.  
 Oxyaminonaphthacenchinon 280.  
 Oxyaminonaphthalin-disulfonsäure 838, 839, 840, 843, 844, 845, 851, 852.  
 — sulfonsäure 822, 823, 828, 832, 833, 834, 835, 836, 837, 838, 845, 846, 847, 848, 849, 850, 851.  
 — trisulfonsäure 845, 853.  
 Oxyaminonaphthochinon 259, 261, 262.  
 Oxyaminonaphthochinon-imid 262, 263, 264.  
 — oxim 259.  
 Oxyaminonaphthoesäure 629.  
 Oxyaminonaphthoesäure-methylester 629.  
 — sulfonsäure 882.  
 Oxyamino-naphthoylbenzoe-säure 676.  
 — phenanthrenchinon 277.  
 — phenylpropionsäure 623, 624.  
 — phenylzimtsäure 632.  
 — terephthalsäure 641.  
 — thymochinon 256.  
 — toluidinoanthrachinon 275.  
 — toluylsäure 600, 601, 603.  
 Oxyaminotoluylsäure-äthylester 601, 603; s. auch 600.  
 — methylester 604; s. auch 600, 603.  
 — nitril 604.  
 Oxyaminozimtsäure 627.  
 Oxyanilino-acetyl-toluol 237.  
 — äthylidenacetophenon 73.  
 — anthrachinon 269, 276.  
 — anthrachinonsulfonsäure 870.  
 — benzalacetophenon 116.  
 Oxyanilinobenzalaminophenyl-propionsäure 654.  
 — propionsäurenitril 654.  
 Oxyanilino-butyli-den-acetophenon 73.  
 — campher 12.  
 — chalkon 116.  
 — chinon 248.  
 Oxyanilinochinon-anil 248.  
 — dianil 249.  
 Oxyanilinocuminalamino-phenyl-propionsäure 654.  
 — propionsäurenitril 654.  
 Oxyanilinodiphenylpropionsäureamid 631.  
 Oxyanilinomethyl-acetophenon 237.  
 — anthrachinon 278.  
 — chinon 252.  
 — chinonanil 252.  
 — isopropylchinon 256.  
 Oxyanilino-naphthacenchinon 280.  
 — naphthalindisulfonsäure 784.  
 — naphthalinsulfonsäure 751, 762.  
 — naphthochinon 166, 260, 263.  
 — naphthoesäureäthylester 628.  
 — naphtholsulfonsäure 830.  
 — nitrophenylpropionsäure 625.  
 Oxyanilinophenylessigsäure-amid 468.  
 — nitril 469, 599.  
 Oxyanilino-phenylpropionsäure 625.  
 — propylidenacetophenon 73.  
 — tetrahydrocarvoxim 233.  
 — thymochinon 256.  
 — toluchinon 252.  
 — toluchinonanil 252.  
 Oxyanisalaminobenzoesäure 592.  
 Oxyanisidinobenzalaminophenyl-propionsäure 655.  
 — propionsäurenitril 655.  
 Oxyanthrachinonyl-amino-anthrachinonylamino-anthrachinon 274.  
 — aminotoluolsulfonsäure 721, 724.  
 — mercaptoacetaminocanthrachinon 270.  
 — methylaminocanthrachinonylamin 271.  
 — nitrooxyanthrachinonylamin 270.  
 — phenylendiamin 276.  
 — thioglykolylaminoanthrachinon 270.  
 Oxyarylamino-benzylcroton-säurealkylester 628.  
 Oxyazophenin 251.  
 Oxybenzal- s. auch Salicylal.  
 Oxybenzal-amino-acetophenon 47.  
 — anilinophenylpropionsäure 654.  
 — anilinophenylpropionsäurenitril 654.  
 — anisidinophenylpropionsäure 655.

Oxybenzalamino-anisidino-phenylpropionsäurenitril 655.  
 — anthrachinon 193.  
 — benzoessäureäthylester 431.  
 — benzoessäuremethylester 431.  
 — phenylpropionsäure 623.  
 — salicylsäure 582.  
 — toluidinophenylpropionsäure 654.  
 — toluidinophenylpropionsäurenitril 654.  
 Oxybenzaldehydnitroamino-benzoylhydrazon 416.  
 Oxybenzlamino-anthrachinon 270.  
 — benzoessäuremethylester 597.  
 — butylbenzaminobenzalbuttersäure 632.  
 — chinonoxim 247.  
 Oxybenzidinsulfonsäure 853.  
 Oxybenzolsulfaminobenzoessäuremethylester 598.  
 Oxybenzoyl- s. auch Salicyl-  
 Oxybenzoylanilino-acetyl-toluol 238.  
 — methylacetophenon 238.  
 Oxybenzoyltoluidino-acetyl-toluol 238.  
 — methylacetophenon 238.  
 Oxybenzylaminobenzoessäure 394.  
 Oxybenzyliden- s. Oxybenzal- und Salicylal-  
 Oxybis-äthylbenzylaminotriphenylcarbinoldisulfonsäure 860.  
 — anthrachinonylaminoanthrachinon 274.  
 — benzaminoanthrachinon 275.  
 — chloracetaminomethylbenzoessäure 625.  
 Oxybisdiäthylaminotriphenylcarbinoldisulfonsäure 859.  
 — methansulfonsäure 855.  
 Oxybisdimethylaminobenzhydryl-naphthalindisulfonsäure 857.  
 — naphthochinon 281.  
 Oxybisdimethylaminofuchson 244.  
 Oxybisdimethylaminophenyläthylphenyl-benzofurandihydrid 247.  
 — phthalan 247.  
 Oxybisdimethylaminophenyl-dimethylphenyl-benzofurandihydrid 247.  
 — phthalan 247.  
 Oxybisdimethylaminophenyltolylbenzofurandihydrid 246.

Oxybisdimethylamino-phenyltolylphthalan 246.  
 — triphenylmethansulfonsäure 854.  
 Oxybisoxyanthrachinonylaminoanthrachinon 275.  
 Oxybromnaphthylamino-phenylessigsäurenitril 599.  
 Oxycarbäthoxyamino-benzoessäure 597.  
 — benzoessäuremethylester 597.  
 Oxycarbomethoxyanilino-essigsäure-äthylester 597.  
 — oxycarbomethoxyanilid 598.  
 — oxycarboxyanilid 598.  
 Oxycarbomethoxyphenyl-carbamidsäureoxyphenylester 597.  
 — glycinäthylester 597.  
 — harnstoff 597.  
 — thioharnstoff 597.  
 — urethan 597.  
 Oxycarbonsäuren, Amino-derivate der 577.  
 Oxycarboxyanilino-essigsäure 578.  
 — essigsäureoxycarbomethoxyanilid 598.  
 Oxycarboxyphenyl-cyanazomethinnitrophenyl 584.  
 — glycin 578.  
 — harnstoff 578, 584.  
 — malonamidsäureäthylester 584.  
 — oxamidsäureäthylester 583.  
 — phthalamidsäure 584.  
 — succinamidsäure 584.  
 — urethan 578, 597.  
 Oxychinonimidoxim 134.  
 Oxychloracetamino-anthrachinon 270.  
 — benzoessäuremethylester 590, 596.  
 Oxychlornaphthylamino-phenylessigsäurenitril 599, 600.  
 Oxycinnamalaminomethylbenzoessäure 602, 604.  
 — toluylsäure 602, 604.  
 Oxycuminalaminonilino-phenyl-propionsäure 654.  
 — propionsäurenitril 654.  
 Oxycyanbenzylanilin 590.  
 Oxydiäthylamino-anthrachinonsulfonsäure 871.  
 — benzaldehyd 234.  
 — benzoessäuremethylester 596.

Oxydiäthylamino-benzophenoncarbonsäure 675.  
 — benzoylbenzoessäure 675.  
 — diphenylaminocarbonsäure 585.  
 — diphenylmethancarbon-säure 630.  
 — phenylacetessigsäuremethylester 674.  
 — phenylpropionsäurediäthylamid 625.  
 Oxydiäthylglycylaminobenzoessäuremethylester 590, 597.  
 Oxydialkylaminophenylpropionsäure 623.  
 Oxydiamino-anthrachinon 274.  
 — anthron 242.  
 — benzoessäure 587, 599.  
 — benzolsulfonsäure 812, 817.  
 — chinonimid 251.  
 Oxydiaminodiphenylaminocarbonsäure 585.  
 — sulfonsäure 809.  
 Oxydiamino-diphenylsulfonsäure 853.  
 — methylechinonimid 252.  
 — methyl-diphenylsulfonsäure 854.  
 — naphthalindisulfonsäure 840, 843.  
 — naphthalinsulfonsäure 832, 833, 836, 838, 848, 850.  
 — toluchinonimid 252.  
 Oxydianilino-anthrachinon 275.  
 — chinonaniltolylimid 251.  
 — chinondianil 251.  
 Oxydimethoxy-amino-phthalid 677.  
 — benzophenon 265.  
 Oxydimethylamino-acetophenon 235.  
 — anthrachinon 269.  
 — benzaldehyd 234.  
 — benzoessäure 592.  
 — benzoessäuremethylester 595.  
 — benzoessäuremethylesterjodmethylat 596.  
 — benzophenon 240.  
 — benzophenoncarbonsäure 675.  
 — benzophenonsulfonsäure 869.  
 — benzoylbenzoessäure 675.  
 — benzoylpropionsäure 674.  
 — chinon 248.  
 Oxydimethylaminodiphenylaminocarbonsäure 585.  
 — aminsulfonsäure 715, 813.  
 — methancarbon-säure 630.  
 Oxydimethylaminomethylbenzoessäure 603.

Oxydimethylaminomethylbenzoesäureäthylester 602.  
 — benzoesäuremethylester 602.  
 — naphthoesäure 629.  
 Oxydimethylamino-naphthalinsulfonsäure 853; s. auch Dimethylamino-naphtholsulfonsäure.  
 — naphthochinon 263.  
 Oxydimethylaminophenylacetessigsäuremethylester 674.  
 — anthron 244.  
 — propionsäure 624.  
 — propionsäuredimethylamid 624.  
 Oxydimethylamino-toluylsäure 603.  
 — toluylsäureäthylester 602.  
 — toluylsäuremethylester 602.  
 Oxydinitroanilino-benzoesäuresulfonsäure 881.  
 — naphthoesäure 629.  
 Oxydioxo-anilinsonaphthalin-tetrahydrid 258.  
 — naphthylaminonaphthalin-tetrahydrid 258.  
 Oxydiphenylamin-carbonsäure 331, 581.  
 — sulfonsäure 808, 811, 817.  
 Oxydiphenyldimethylaminophenyl-benzofurandihydrid 244.  
 — phthalan 244.  
 Oxydisulfonaphthylglycin 842.  
 Oxyditoluidino-anthrachinon 275.  
 — anthrachinonsulfonsäure 870.  
 — anthron 242.  
 Oxyglutaconaldehydanil-carboxyanil 395.  
 Oxyisoamyl-aminobenzoesäure 590, 596.  
 — benzoesäure 388.  
 — nitrosaminobenzoesäure 590, 598.  
 Oxyisobutyrylaminobenzoesäureäthylester 596.  
 Oxyisopropylcarboxyphenylurethan 626.  
 Oxymethoxyacetaminobenzaldehyd 252.  
 Oxymethoxyamino-anthrachinon 287.  
 — benzaldehyd 252.  
 — benzoesäure 635.  
 — benzoesäuremethylester 634.  
 — methoxyphenylzimtsäure 643.

Oxymethoxy-aminophenylzimtsäure 637.  
 — anilinoanthrachinon 287.  
 Oxymethoxybenzal- s. auch Vanillal-.  
 Oxymethoxybenzalminoacetophenon 48.  
 — methoxyphenylpropionsäure 637.  
 Oxymethoxyphenylbisdimethylaminophenylbenzofurandihydrid 281.  
 — phthalan 281.  
 Oxymethoxytoluidinoanthrachinon 287.  
 Oxymethylamino-anthrachinon 269.  
 — anthrachinonsulfonsäure 871, 872.  
 — benzalaminophenylpropionsäure 654.  
 — benzoesäure 587, 595.  
 — benzoesäuremethylester 595.  
 — benzophenoncarbonsäure 675.  
 — benzoylbenzoesäure 675.  
 — phenylpropionsäuremethylamid 624.  
 Oxymethyl-anilinochinon 136.  
 — benzidinsulfonsäure 854.  
 — bisbenzaminophenylbutylencarbonsäure 632.  
 Oxymethylen-bisaminobenzoesäurediamid 337.  
 — dianthranilsäurediamid 337.  
 Oxynaphthochinon-acetylanil 48.  
 — carboxyanil 336.  
 — sulfonil 701.  
 Oxynaphthylamino-anthrachinonsulfonsäure 870.  
 — naphthochinon 260.  
 Oxynitroanilinoanthrachinon 276.  
 Oxynitrobenzalaminobenzoesäure 592.  
 — methylbenzoesäure 602, 603, 604.  
 — toluylsäure 602, 603, 604.  
 Oxyoxo-amine 233.  
 — aminodiphenylamylen 243.  
 — carbonsäuren, Amino-derivate der 674.  
 — phenylchinazolintetrahydridcarbonsäure 649.  
 — verbindungen, Aminoderivate der 233.  
 Oxyoxyaminonaphthoylbenzoesäure 677.  
 Oxyphenacylamin 235.  
 Oxyphenetidinomethylbenzoesäure 603.

Oxyphenetidino-phenylpropionsäure 625.  
 — toluylsäure 603.  
 Oxyphenylalanin 604, 605.  
 Oxyphenylbisdimethylaminophenyl-benzofurandihydrid 245.  
 — phthalan 245.  
 Oxyphenylnaphthylamin-disulfonsäure 784.  
 — sulfonsäure 751, 762.  
 Oxyphenylnitronaphthylaminsulfonsäure 760.  
 Oxysalicylaminobenzoesäure 592.  
 — methylbenzoesäure 602, 604.  
 — toluylsäure 602, 604.  
 Oxysulfoamino-benzoesäuremethylester 882.  
 — naphthoesäure 882.  
 Oxyulfomethylanilinoanthrachinon 721, 724.  
 Oxyulfonaphthyl-bisoxysulfonaphthylguanidin 827.  
 — glycin 827, 831, 849.  
 — glycinoxysulfonaphthylamid 828.  
 — harnstoff 825.  
 Oxyulfonaphthylloxysulfonaphthylguanidin 826, 831.  
 — harnstoff 826, 830.  
 — thioharnstoff 827, 831.  
 Oxythioureidobenzoesäuremethylester 597.  
 Oxytoluidino-anthrachinon 269.  
 — anthrachinonsulfonsäure 870.  
 Oxytoluidinobenzalaminophenyl-propionsäure 654.  
 — propionsäurenitril 654.  
 Oxytoluidino-diphenylbutylencarbonsäurenitril 632.  
 — methylanthrachinon 278.  
 — methylisopropylchinon 256.  
 — naphthochinon 260.  
 — thymochinon 256.  
 Oxytriamino-cyanbenzamid 640.  
 — isophthalsäure 640.  
 — isophthalsäureamidnitril 640.  
 Oxytrianilinoanthrachinon 277.  
 Oxytrichloräthylidenaminobenzoesäuremethylester 590, 596.  
 Oxytrisacetamino-cyanbenzoesäure 640.  
 — isophthalsäurenitril 640.

Oxytrisdimethylaminophenyl-  
benzofurandihydrid 245.  
— phthalan 245.  
Oxyureidobenzoessäuremethyl-  
ester 597.  
Oxyvanillalaminobenzoessäure 592.  
— methylbenzoessäure 602.  
— toluylssäure 602.

## P.

Palatinschwarz 698.  
Parafuchsinleuko-cyanid 548.  
— sulfonsäure 775.  
Paraleukanilinsulfonsäure 775.  
Patentblau A 860; V 859.  
Pentachloramino-cyclopentenon 4.  
— indenon 74.  
Pentachloranilinocyclo-hexendion 130.  
— pentenon 4.  
Pentamethylen-bisaminobenzoessäure 356.  
— dianthranilsäure 356.  
Phenacetamino-acetophenon 43, 55.  
— acetoveratron 255.  
— acetylbrencatechindime-thyläther 255.  
Phenacetyl-anthranoylanthranilsäure 359.  
— phenylalanin 502.  
Phenacyl-acetanilid 54.  
— acetphenetidid 54.  
— acettoluidid 54.  
— amin 49.  
— anilin 51.  
— benzamid 54.  
— benzanilid 54.  
— formylaminobenzoessäure 337.  
— formylanthranilsäure 337.  
— phenacetamid 55.  
— phenacetin 54.  
— phenetidid 53.  
— phthalamidsäure 55.  
— sulfamidbenzoessäure 55.  
— toluidin 52.  
— xyloidin 53.  
Phenanthranilsäure 547.  
Phenetidino-acetophenon 53.  
— acetylbrencatechin 255.  
— acetylpyrogallol 283.  
— benzoessäure 332.  
— campher 13.  
— gallacetophenon 283.  
— naphthalinsulfonsäure 752, 762.  
— naphtholsulfonsäure 830.  
— phenylcyclohexenon 75.  
— phenylessigsäurenitril 469.

Phenetidinophenylmilchsäure 625.  
Phenoxyamino-anthrachinon 273.  
— benzolsulfonsäure 813, 814.  
Phenoxy-anilinoanthrachinon 273, 274.  
— dimethylaminocanthrachinon 273, 274.  
Phenyl-acetylsulfanilsäure 703.  
— alanin 494, 495, 498, 507.  
Phenylalanin-äthylester 497, 499.  
— amid 500.  
— methylester 499.  
— nitril 500.  
Phenylalanyl-alanin 500.  
— chlorid 500.  
— glycin 498, 500.  
— glycylglycin 500.  
— leucin 500.  
— phenylalanin 505.  
Phenylamino- s. auch Anilino-  
Phenylamino-benzylketon 103.  
— methylenessigsäure 524.  
Phenylaminophenyl-acrylsäure 544.  
— ketoxim 77, 82.  
— propionsäure 542.  
— propiophenon 125.  
Phenylanilino-äthyliden-cyclohexandion 174.  
— benzylacetone 111.  
Phenyl-anthranilsäure 327.  
— auramin 93.  
Phenylauramin-hydroxymethylat 94.  
— trisjodmethylat 98.  
Phenylbenzalaminozimsäure-äthylester 522.  
Phenylbenzoyl-äthylthioharnstoff 62.  
— alanin 495, 501.  
— phenylthioharnstoff 78.  
Phenylbenzyl-aminocarbonsäure 488.  
— aminophenylessigsäure-nitril 468.  
Phenylbisdimethylaminobenzalacetone 128.  
— phenylmethylethioharnstoff 95.  
Phenyl-bisoxysulfonaphthylguanidin 827, 831.  
— campherylnitrosamin 17.  
— camphoformenaminphenylsulfon 21.  
Phenylcarbaminyll- s. Anilinoformyl-  
Phenylcarboxyanilinobenzylketon 335.  
— ketoxim 335.

Phenylcarboxyphenyl-acetylharnstoff 347.  
— benzoylharnstoff 347.  
— guanidin 345, 405.  
— harnstoff 345, 403, 434.  
— oxamid 398.  
— succinamid 401.  
— thioharnstoff 346, 405.  
Phenylcyan-azomethindime-thylaminophenyl 652.  
— benzylnitrosamin 475, 484, 489.  
Phenylcyanphenyl-harnstoff 347, 407.  
— oxamid 344, 400.  
— thioharnstoff 347, 408.  
Phenyldeeryl-amin 103.  
— harnstoff 104.  
— nitrosamin 104.  
Phenyldiäthylaminophenyl-acrylsäurenitril 545.  
— anthron 129.  
Phenyl-dicarbo-methoxyphenylharnstoff 555.  
— dimethoxyaminophenyl-acrylsäure 637, 638.  
Phenyldimethylaminobenzalacetone 118.  
— cyclopentenon 122.  
Phenyldimethylaminophenyl-anthron 129.  
— propionsäure 543.  
Phenyldiphenacylamin 53.  
Phenylbisaminobenzoessäure 356.  
— dimethylcyclohexenon 6.  
— phenylessigsäurediamid 474.  
— phenylessigsäurenitril 474.  
Phenylbis-chloraminophenylessigsäurenitril 476.  
— dinitroaminobenzophenon 80.  
Phenylendiamin-disulfonsäure 780, 781.  
— sulfonsäure 711, 713, 717.  
Phenylendianthranilsäure 356.  
— diauramin 96, 97.  
Phenylformylalanin 494, 498, 501.  
— glycin 459.  
Phenylglycinäthylester-carbonsäure 349.  
— carbonsäuremethylester 350.  
Phenylglycinamid-carbonsäure 349.  
— carbonsäureäthylester 351.  
— carbonsäuremethylester 350.  
Phenylglycincarbonsäure 348, 435.  
Phenylglycincarbonsäure-äthylester 351.

- Phenylglycincarbonsäure-  
äthylesteranilid 351.  
— amidanilid 352.  
— anilid 349.  
— diäthylester 351.  
— diamid 352, 408.  
— dimethylester 350.  
— methylester 350.  
— methylesteranilid 350.  
— nitril 352.  
— sulfonsäure 879.  
Phenylglycinmethylestercarbonsäure 349.  
Phenylglycinnitril-carbonsäure 349, 408, 435.  
— carbonsäureäthylester 351.  
— carbonsäuremethylester 350.  
Phenylglycinsulfonsäure 683.  
Phenylglycyl-alanin 462.  
— asparagin 462.  
— glycin 461.  
Phenyl-guanidinobenzoesäure 345, 405.  
— guanylanthranilsäure 345.  
— hippursäure 470.  
— hydantoinssäure 471.  
— hydrocyanauramin 540.  
Phenylimino-anilinophenyl-bisoxymethylpropylen 281.  
— bisphenyllessigsäure 474.  
— carboxyphenyliminopentanon 395.  
— carboxyphenyliminopen-  
tenol 395.  
— diessigsäure 472.  
— dimethylaminophenyl-  
essigsäurenitril 652.  
— sulfonaphthyliminopen-  
tanon 742.  
— sulfophenyliminopenta-  
non 701.  
Phenylisoserin 624.  
Phenylmercaptaminobenzoe-  
säure 579.  
Phenylmethoxy-aminophenyl-  
acrylsäure 632.  
— phenylmethylenamino-  
benzoesäure 431.  
Phenyl-naphthionsäure 742.  
— naphthochinonylphenylen-  
diamin 167.  
Phenyl-naphthylamin-disul-  
fonsäure 784, 792.  
— sulfonsäure 742, 746, 749,  
751, 753, 758, 760, 762,  
764, 765.  
Phenyl-naphthylendiaminsul-  
fonsäure 755, 756.  
— nitrobenzoylanthranil-  
säure 342.  
Phenylnitrosamino-acetophe-  
non 55.  
— benzoesäure 364.  
Phenylnitrosamino-campher 17.  
— desoxybenzoin 104.  
— dibenzoylmethan 175.  
— dihydrocarvoxim 8.  
— menthenon, Oxim des 8.  
— methylbenzonitril 484, 489.  
— naphthoesäure 535.  
— phenyllessigsäurenitril 475.  
— propiophenon 61.  
Phenyl-oxy-äthylidenanilino-  
äthylidenglutarsäuredi-  
äthylester 643.  
— aminophenylacrylsäure 632.  
— carboxyphenylthioharn-  
stoff 578.  
— methoxyaminophenyl-  
acrylsäure 637.  
— phenyl-naphthylendiamin-  
sulfonsäure 755, 768.  
— sulfonaphthylthioharnstoff 827.  
Phenylphenacyl-amin 51.  
— nitrosamin 55.  
— oxamidsäureäthylester 55.  
— urethan 55.  
Phenyl-sarkosin 462.  
— serin 623.  
— sulfanilsäure 699.  
Phenylsulfon-acetamino-  
benzoesäure 579.  
— aminobenzoesäure 598.  
— dimethylaminozimtsäure-  
nitril 627.  
Phenylsulfophenylharnstoff 704.  
Phenylthio- s. auch Phenyl-  
mercapto-.  
Phenylthioallophansäure-  
methoxyphenylester 936.  
Phenylthiocarbaminyl- s.  
Anilinothioformyl-.  
Phenylthioharnstoffcarbon-  
säuremethoxyphenylester 936.  
Phenylthioureido-benzoesäure 346, 405.  
— benzonitril 347, 408.  
— benzophenon 78.  
— cyclohexancarbonsäure-  
äthylester 300, 301.  
— hexahydrobenzoesäure-  
äthylester 300, 301.  
— menthanon 3.  
— menthon 3.  
— methylcyclohexancarbon-  
säureäthylester 303, 304.  
— naphtholsulfonsäure 827.  
— phenylauramin 95, 97.  
— phenyllessigsäureäthylester 471.  
— propiophenon 62.  
— salicylsäure 578.  
— zimtsäure 519.  
Phenyl-toluidinobenzoesäure 330.  
— tolylanthranilsäure 330.  
Phenylureido-benzoesäure 345, 403, 434.  
— benzoesäureanilid 321 Anm., 407, 434.  
— benzolsulfonsäure 704.  
— benzolsulfonsäureäthyl-  
ester 704.  
— benzonitril 347, 407.  
— hydrozimtsäure 490, 491,  
492; s. auch Anilino-  
formylphenylalanin.  
— jodphenylpropionsäure 506.  
— methylcyclohexancarbon-  
säure 304.  
— oxyphenylpropionsäure 615.  
Phenylureidophenyl-essig-  
säure 460, 471.  
— essigsäureäthylester 471.  
— glyoxylsäure 649.  
Phenylureidophenylglyoxyl-  
säure-äthylimid 649.  
— imid 649.  
— oxim 649.  
— phenylhydrazon 649.  
Phenylureido-phenylpropion-  
säure 490, 491, 492, 495,  
503.  
— phthalsäuredimethylester 555.  
— zimtsäure 519, 521, 523.  
— zimtsäureäthylester 519,  
523; s. auch 521.  
Phosphorsäure-diäthylester-  
carbäthoxyanilid 411,  
437.  
— dichloridchlorformylanilid 364, 411, 437.  
— dimethylestercarbo-  
methoxyanilid 411, 437.  
— methylesterbiscarbo-  
methoxyanilid 364.  
— tetrakisulfonanilid 711.  
Phthalgrün 246; Carbinolbase  
des 245.  
Phthalylbisaminobenzoesäure-  
äthylester 402, 434.  
Pigmentechtgelb 726.  
Pikrylamino-acetophenon 42,  
47.  
— benzamid 330.  
— benzoesäure 329, 393, 429.  
— benzoesäureäthylester 329.  
— benzolsulfonsäure 700.  
— benzoylchlorid 329.  
Pikrylanthranilsäure 329.  
Pikrylanthranilsäure-äthyl-  
ester 329.  
— amid 330.  
— chlorid 329.  
Pikrylsulfanilsäure 700.

## Pinennitrol-allylamin 10.

- amin 9.
- benzylamin 10.
- dibrompropylamin 9.
- isomylamin 9.
- propylamin 9.
- Polyaminobenzoid 388.
- Propäsin 423.
- Propenyl- s. Allyl-.
- Propionyläthyl-aminobenzoesäure 335.
- anthranilsäure 335.
- Propionylamino-acetophenon 43, 48.
- benzoessäure 340.
- benzonitril 397, 433; s. auch 340.
- benzophenon 78, 83.
- isopropenylbenzoessäure 529.
- Propionylaminomethylbenzonitril 486.
- benzophenon 105, 106.
- phenylglyoxylsäure 655.
- Propionylamino-phthalsäuredimethylester 554.
- propiophenon 59.
- toluylsäurenitril 486.
- Propionylanthranilsäure 340.
- Propionylbromamino-benzophenon 79, 85.
- propiophenon 60.
- Propionylchloramino-acetophenon 48.
- benzophenon 78, 84.
- propiophenon 60.
- Propionylphenyl-glycincarbonsäurediäthylester 353.
- harnstoff 60.
- urethan 59.
- Propylamino-benzoessäure 327.
- phenylglyoxylsäure 649.
- Propyl-anilinophenyläthylketon 69.
- anthranilsäure 327.
- Propyliden-aminobenzoessäure 333.
- anthranilsäure 333.
- bisaminobenzaldehyd 26.
- Propylisatinsäure 649.
- Pseudocumyl- s. (2.4.5)-Trimethylphenyl-.
- Pulegonamin 3.
- Purpurinamid 288.
- Purpuroxanthinamid 277.
- Pyoktanin gelbes 92.
- Pyoktaninum aureum 92.

## R.

- Ratanhin 612.
- Ratanhinsulfonsäure 882.
- Rhodanaminocanthrachinon 272.

## S.

- S-Säure = 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835).
- Säure-grün 856.
- violett 91.
- Salicyl-aminobenzoesäure 355, 409.
- anthranilsäure 355.
- Salicylalamino-acetophenon 47.
- anthrachinon 193.
- benzoessäure 335, 395, 430.
- benzoessäureäthylester 431.
- benzoessäuremethylester 431.
- salicylsäure 577, 582.
- Salicylalanthranilsäure 335.
- Salicylaldehydnitroaminobenzoylhydrazon 440.
- Salicylalpinennitrolamin 10.
- Santonsäureäthylesteroxim, Aminoderivat aus 647.
- SCHÖLLKOPF'sche Naphthylaminmonosulfonsäure 752.
- Sebacinsäure-äthylestercarboxyanilid 402.
- bismarckcarboxyanilid 402.
- carboxyanilid 402.
- Silvestrennitrolbenzylamin 6.
- S-Säure = 8-Amino-naphthol-(1)-sulfonsäure-(5) (S. 835).
- Styrylhydantoinssäure 525.
- Subcutin 422.
- Succinanilid-carbonsäure 401.
- dicarbonsäure 401.
- Succinanilsäure-äthylestercarbonsäure 401.
- carbonsäure 344, 400, 433.
- carbonsäureamid 401.
- dicarbonsäuredimethylester 555.
- Succinylbisaminobenzoesäure 401.
- Sulfanilsäure 695.
- Sulfanilsäure-carbonsäure 703.
- carbonsäuremethylester 703.
- Sulfanilsäurephosphinsäure-triäthylester 707.
- trichlorid 707.
- trimethylester 707.
- Sulphydryl- s. auch Mercapto-.
- Sulphydryl-aminoanthrachinon 272.
- aminophenylacrylsäure 654.
- toluidinocanthrachinon 272.
- Sulfo-äthylanilinotoluolsulfonsäure 731.
- aminobenzoesäure 877, 878, 879, 880.

- Sulfoamino-methylphenyl-oxamidsäure 728, 732.
- naphthylxyessigsäure 848.
- phenylbenzidin 717.
- phenylglyoxylsäure 882.
- phthalsäure 880.
- salicylsäure 881, 882.
- Sulfoanilino-benzoessäure 878.
- naphthalinsulfonsäure 762.
- naphthochinon 701.
- pentadienalsulfoanil 701.
- triphenylmethantrisulfonsäure 803.
- Sulfoanthranilsäure 878, 879.
- Sulfobenzal-aminonaphthalinsulfonsäure 743.
- naphthionsäure 743.
- naphthylaminsulfonsäure 743.
- Sulfo-carboxymethylaminobenzoesäure 879.
- dinitroanilinosalicylsäure 881.
- isatinsäure 882.
- Sulfomethylanilino-toluidinocanthrachinon 724.
- toluolsulfonsäure 731.
- Sulfo-methylanthranilsäure 332.
- naphthylglycinnitril 743.
- Sulfonsäureblau 841.
- Sulfophenyl-alanin 880.
- carbamidsäure 703.
- carbamidsäuremethylester 703.
- guanidin 704.
- harnstoff 704.
- naphthylaminsulfonsäure 762.
- thioharnstoff 704.
- Surinamin 612.

## T.

- Tartranilid-dicarbonsäure 409.
- dicarbonsäureamid 409.
- Tartranilsäurecarbonsäure 409.
- Terpinennitrol-äthylamin 7.
- amin 6.
- benzylamin 7.
- diäthylamin 7.
- dimethylamin 7.
- isomylamin 7.
- methylamin 7.
- Terpineolnitrolanilin 233.
- Tetraäthyldiaminobenzophenon 98.
- Tetraamino-anthrachinon 217.
- anthrarufin 291.
- benzophenon 102.
- chrysazin 292.
- cyanbenzoessäure 558.
- diphenylsulfonsäure 771.



- Tetraamino-isophthalsäure 558.  
 — truxillsäure 574.  
 Tetraanilinoanthrachinon 218.  
 Tetrabrom-aminobenzoesäure 372.  
 — aminobenzolsulfonsäure 685, 694.  
 — anilinomethylcyclohexadienon 18.  
 — anilinsulfonsäure 685, 694.  
 — anthranilsäure 372.  
 — benzindisulfonsäure 795.  
 Tetrabrombisdiacetylaminanthrachinon 209.  
 — dibenzylmalonsäure dinitril 573.  
 Tetrabrombisdimethylaminobenzophenon 99.  
 Tetrabromdiamino-anthrachinon 209, 214.  
 — dibenzylcyanessigsäure 572.  
 — dibenzylmalonsäure dinitril 573.  
 — dibenzylmalonsäurenitril 572.  
 — diphenyldisulfonsäure 795.  
 Tetracarbonsäuren, Amino-derivate der 575.  
 Tetrachloracetoxy-diäthylaminophenylphthalid 665.  
 — dimethylaminophenylphthalid 664.  
 Tetrachloräthoxy-diäthylaminophenylphthalid 665.  
 — dimethylaminophenylphthalid 664.  
 Tetrachloraminobenzoesäure 369.  
 Tetrachloranilino-methylcyclopentenon 4.  
 — naphthochinon 170.  
 Tetrachlor-anthranilsäure 369.  
 — azophenin 141.  
 Tetrachlorcyanmethyl-amino-benzoesäure 369.  
 — anthranilsäure 369.  
 Tetrachlordiäthylaminanthrachinon 195.  
 — benzophenoncarbonsäure 665.  
 — benzophenoncarbonsäureäthylester 665.  
 — benzophenoncarbonsäuremethylester 665.  
 — benzoylbenzoesäure 665.  
 — benzoylbenzoesäureäthylester 665.  
 — benzoylbenzoesäuremethylester 665.  
 — diphenylmethancarbon-säure 541.  
 Tetrachlordiaminoanthrachinon 208, 214.  
 Tetrachlordimethylamino-benzophenoncarbonsäure 664.  
 — benzophenoncarbonsäureäthylester 664.  
 — benzophenoncarbonsäuremethylester 664.  
 — benzoylbenzoesäure 664.  
 — benzoylbenzoesäureäthylester 664.  
 — benzoylbenzoesäuremethylester 664.  
 — diphenylmethancarbon-säure 541.  
 Tetrachlormethoxy-diäthylaminophenylphthalid 665.  
 — dimethylaminophenylphthalid 664.  
 Tetrachlornitrodimethylamino-benzophenoncarbonsäure 667.  
 — benzoylbenzoesäure 667.  
 Tetrachlornitrosodimethylamino-benzophenoncarbonsäure 666.  
 — benzoylbenzoesäure 666.  
 Tetrachloroxydiäthylaminanthrachinon 268.  
 — benzophenoncarbonsäure 676.  
 — benzoylbenzoesäure 676.  
 — diphenylmethancarbon-säure 631.  
 Tetrachlorphenylglycinnitrilcarbonsäure 369.  
 Tetrahydronaphthylaminsulfonsäure 738.  
 Tetrakis-acetaminanthrachinon 219.  
 — dimethylaminanthrachinon 218.  
 — methylaminanthrachinon 217.  
 Tetramethoxy-bisäthylaminodibenzalacetone 297.  
 — bismethylaminodibenzalacetone 296.  
 Tetramethyl-benzidinsulfonsäure 770.  
 — diaminobenzophenon 87, 88, 89.  
 Tetranitro-anthrachinonylen-diurethan 211.  
 — bisdimethylaminobenzophenon 100.  
 — bismethylaminobenzophenon 100.  
 — bismethylmitraminobenzophenon 100.  
 — desylanthranilsäure 335.  
 — diaminoanthrachinon 214, 215.  
 — diaminobenzophenon 100.  
 — dianilinobenzophenon 100.  
 Tetranitrooxyaminanthrachinon 274.  
 Tetraoxy-Verbindungen, Aminoderivate der 232.  
 Tetraoxy-aminobenzolsulfonsäure 860.  
 — bisäthylaminodimethylanthrachinon 298.  
 — bisäthylaminomethylanthrachinon 298.  
 — bisaminomethylanthrachinon 297.  
 — bisanilinomethylanthrachinon 298.  
 — bisbenzylaminodimethylanthrachinon 298.  
 — bisäthylaminomethylanthrachinon 298.  
 — bisdiäthylaminobenzylanthrachinon 298.  
 — bisdiäthylaminodimethylanthrachinon 298.  
 — bisdiäthylaminomethylanthrachinon 298.  
 — bisdimethylaminobenzylanthrachinon 298.  
 — bisdimethylaminodimethylanthrachinon 298.  
 — bisdimethylaminomethylanthrachinon 298.  
 — bismethylaminodimethylanthrachinon 298.  
 — bismethylaminomethylanthrachinon 298.  
 — bisnaphthylaminobenzyladipinsäurediäthylester 673.  
 — bisnaphthylaminodiphenylhexandicarbonsäurediäthylester 673.  
 — diaminoanthracen 284.  
 — diaminoanthrachinon 297.  
 — diaminoanthrachinondisulfonsäure 876, 877.  
 — dianinodimethylanthrachinon 297.  
 — dianilinodimethylanthrachinon 298.  
 — dimethylaminofuchsindimethylimoniumhydroxyd 297.  
 Tetrasulfonsäuren, Aminoderivate der 803.  
 Tetra-toluidinoanthrachinon 218, vgl. 937.  
 — xyloidinoanthrachinon 219.  
 Thiocarbanilid-carbonsäure 346, 405.  
 — dicarbonsäure 406.  
 Thiocarbonylamino-benzoesäure 408.  
 — benzophenon 84.  
 Thiocarbonyl-bisaminobenzalacetone 72.  
 — bisaminobenzoesäure 406.

- Thiocarbonyl-bisaminobenzo-  
 nitril 347.  
 — bisaminobenzylcyanid 458.  
 — bisaminocyclohexancar-  
 bonsäureäthylester 300.  
 — bisaminohexahydroben-  
 zoesäureäthylester 300.  
 — bisaminonaphtholsulfon-  
 säure 827.  
 — bisaminophenyllessigsäure-  
 nitril 458.  
 — bishexahydroanthranil-  
 säureäthylester 300.  
 — dianthranilsäuredinitril  
 347.  
 Thionylamino-anissäureäthyl-  
 ester 598.  
 — benzoessäureäthylester 411.  
 — benzoessäuremethylester  
 411.  
 — methylbenzoessäureäthyl-  
 ester 481.  
 — methylbenzoessäuremethyle-  
 ester 481.  
 — toluylsäureäthylester 481.  
 — toluylsäuremethylester  
 481.  
 — zimtsäureäthylester 523.  
 Thio-oxalsäureanilidsulfo-  
 anilid 703.  
 — oxanilidsulfonsäure 703.  
 Thioureido-benzoessäure 405.  
 — benzoessäureäthylester 346.  
 — benzolsulfonsäure 704.  
 — benzophenon 84.  
 — campher 15.  
 — zimtsäure 519, 523.  
 TOBIASsche Säure 738.  
 Tolacyl-amin 64.  
 — anilin 64.  
 — phthalamidsäure 64.  
 Toluidin-disulfonsäure 796, 797.  
 — sulfonsäure 772.  
 Toluidino-acetaminocanthra-  
 chinon 300.  
 — acetophenon 52.  
 — alizarinmethylether 287.  
 — anthrachinon 180.  
 — anthrachinonsulfonsäure  
 867, 868.  
 — anthrachinonylamino-  
 toluolsulfonsäure 724.  
 — anthrachinonylmercaptan  
 372.  
 — benzaminocanthrachinon  
 307.  
 — benzoessäure 330.  
 — benzoylacrylsäuretoluidid  
 659.  
 — benzoynaphthochinon  
 231.  
 Toluidinobenzyl-acetessig-  
 säureäthylester 658.  
 — acetophenon 108.  
 — acetylaceton 155.  
 Toluidinobenzyl-desoxy-  
 benzoin 125.  
 — malonsäurediäthylester  
 562.  
 Toluidino-butyrophenon 65.  
 — chinizarin 289.  
 — desoxybenzoin 103.  
 — dimethylcyclohexenon 5.  
 Toluidinodimethylcyclohexe-  
 non-carbonsäuremethyle-  
 ester 646.  
 — tolylimid 5.  
 Toluidinodiphenyl-äthylben-  
 zylketon 126.  
 — propiophenon 125.  
 Toluidinomethyl-acetylaminoc-  
 anthrachinon 201.  
 — chinon 148.  
 — chinonbistolyimid 148.  
 — chinonoxim 149.  
 — chinontolyimid 148.  
 Toluidinonaphthalin-disulfon-  
 säure 784, 792.  
 — sulfonsäure 742, 746, 749,  
 751, 753, 758, 760, 762,  
 764, 766.  
 Toluidinonaphthochinon 165.  
 Toluidinonaphthochinon-  
 bistolyimid 166.  
 — malonsäurediäthylester  
 673.  
 — tolylimid 166.  
 Toluidinonaphthol-disulfon-  
 säure 839, 842, 844.  
 — sulfonsäure 830, 836.  
 Toluidinoperezon 257.  
 Toluidinophenyl-anthron 127.  
 — cyclohexenon 75.  
 — essigsäure 466, 467.  
 — essigsäureäthylester 466,  
 467.  
 — essigsäureamid 466, 467.  
 — essigsäurebenzalamid 467.  
 — essigsäurenitril 466, 467.  
 — isobornsteinsäurediäthyl-  
 ester 562.  
 — propiophenon 108.  
 Toluidino-pipitzahoinsäure  
 257.  
 — propiophenon 61.  
 — purpuroxanthin 288.  
 — sulfomethylanilinoanthra-  
 chinon 724.  
 — toluchinon 148.  
 Toluidinotoluchinon-bistoly-  
 imid 148.  
 — oxim 149.  
 — tolylimid 148.  
 Toluidinsulfonsäure 720, 723,  
 726, 728; s. auch Amino-  
 toluolsulfonsäure.  
 Toluolsulfamino-acetophenon  
 48.  
 — benzoessäure 361.  
 Toluolsulfamino-benzoessäure-  
 äthylester 361.  
 — benzophenon 79, 85.  
 — benzoylchlorid 361.  
 — methylbenzophenon 107.  
 — phenylmethoxynaphthyl-  
 keton 243, 244.  
 Toluolsulfonyl-anthranilsäure  
 361.  
 — anthranilsäureäthylester  
 361.  
 — anthranilsäurechlorid 361.  
 — chloraminacetophenon  
 49.  
 — chloraminobenzophenon  
 85.  
 — methylaminobenzoessäure-  
 methylester 363.  
 — methylaminobenzophenon  
 79.  
 — methylanthranilsäure-  
 methylester 363.  
 — oxyaminobenzolsulfon-  
 säure 814, 815.  
 — oxyaminonaphthalinsul-  
 fonsäure 833, 847, 848.  
 Toluylen-blau 148.  
 — blaubase 147.  
 — orange 727.  
 — violett 148.  
 Toly-anilinophenyläthylketon  
 111.  
 — anthranilsäure 330.  
 — auramin 94.  
 — desylamin 103.  
 — diphenacylamin 54.  
 — iminodimethylaminophe-  
 nyllessigsäurenitril 652.  
 — naphthionsäure 742.  
 — naphthylaminidisulfon-  
 säure 784, 792.  
 — naphthylaminsulfonsäure  
 742, 746, 749, 751, 753,  
 758, 760, 762, 764, 766.  
 — oxysulfonaphthylloxysulfo-  
 naphthylguanidin 831.  
 — phenacylamin 52.  
 — sulfondimethylaminozimt-  
 säurenitril 628.  
 Tri- s. auch Tris-.  
 Triäthoxyaminobenzoessäure  
 639.  
 Triamino-anthrachinon 216.  
 — benzanthron 123.  
 — benzoessäure 455.  
 — benzoyltriphenylmethan  
 129.  
 — dinitroanilinoanthrachinon  
 218.  
 — fluorenon 114.  
 Triaminomethyl-anthrachinon  
 224.  
 — benzophenon 108.  
 — benzophenoncarbonsäure  
 667.

- Triaminomethyl-triphenyl-essigsäurenitril 550.  
 — triphenylmethansulfonsäure 777.  
 Triaminoperibenzanthron 123.  
 Triaminotriphenyl-essigsäurenitril 548.  
 — methansulfonsäure 775.  
 Trianilinoanthrachinon 217.  
 Trianthranoylanthranilsäure 360.  
 Triazo-aminobenzoesäure 418.  
 — carboxyphenyloxamid-säure 418.  
 Tribenzolsulfonyladrenalon 256.  
 Tribenzoyl-apomorphinchinon 293.  
 — morphothebainchinon 296.  
 Tribenzylaminetricarbonsäure 484.  
 Tribrom-acetaminocetophenon 45.  
 — äthylidenbisaminobenzo-nitril 394.  
 Tribromamino-acetophenon 45.  
 — benzaldehyd 29.  
 — benzoessäure 413.  
 — benzolsulfonsäure 685, 694.  
 — benzonitril 413.  
 — hydrozimtsäure 491.  
 — phenylpropionsäure 491.  
 Tribrom-anilinsulfonsäure 685, 694.  
 — diaminobenzoesäure 455.  
 — diaminobenzolsulfonsäure 718.  
 — diaminomethylanthra-chinon 224.  
 — nitroaminobenzoesäure 379.  
 — nitroanthranilsäure 379.  
 — phenylendiaminsulfonsäure 718.  
 Tricarbonsäuren, Amino-derivate 575.  
 Trichloracetaminoceto-phenon 43.  
 Trichloräthyliden-amino-benzoesäure 333.  
 — anthranilsäure 333.  
 — bisaminocetophenon 47.  
 — bisaminobenzoesäure 333, 394, 430.  
 — bisaminobenzonitril 394.  
 — bisbromaminobenzoesäure 370.  
 — bisbromanthranilsäure 370.  
 — dianthranilsäure 333.  
 Trichloramino-benzoesäure 369, 418.  
 — benzolsulfonsäure 692.  
 Trichloranilinochinon 137.  
 Trichlor-anilinsulfonsäure 692.  
 — anthranilsäure 369, 418.  
 — azophenin 141.  
 — chinonylaminozimtsäure 518.  
 — diaminomethylanthra-chinon 224.  
 — dimethylaminophenyl-phthalid 663.  
 — dioxyanilinonaphthochi-non 283.  
 — oxyäthylaminobenzonitril 394.  
 — oxydimethylaminodiphe-nylaminsulfonsäure 814.  
 Tricyantribenzylamin 484, 489.  
 Trijod-aminobenzoesäure 414.  
 — diaminobenzoesäure 455.  
 Trimethoxy-aminobenzoe-säuremethylester 639.  
 — toluolsulfaminobenzophe-non 284.  
 Trimethyl-acetylphenylam-moniumjodid 45.  
 — anilinonaphthochinontri-methylanil 166.  
 — anisbetain und seine Am-moniumbase 595.  
 — benzbetain und seine Am-moniumbase 326, 392, 428.  
 — benzoyläthylammonium-hydroxyd 61.  
 — benzoylphenylammonium-jodid 81, 83.  
 — benzoylphenylphthalamid-säure 112.  
 — benzoylphenylurethan 112.  
 — campherylammonium-hydroxyd 12.  
 — dioxyphenacylammonium-ohlorid 254.  
 — formylphenylammonium-jodid 26.  
 — oximinophenyläthylam-moniumhydroxyd 50.  
 — phenacylammoniumhydr-oxyd 50.  
 — phenylsulfondimethyl-aminozimtsäurenitril 628.  
 — trimethylbenzoylphenyl-ammoniumjodid 112.  
 — tyrosinjodmethylat 613.  
 Trinitro-äthylanthranilsäure-nitril 383.  
 — anilinoacetophenon 42, 47.  
 — anilinophenylmalonsäure-diäthylester 560.  
 — anilinophenyltartronsäure-diäthylester 641.  
 — diäthylaminodimethyl-aminobenzylbenzophenon 124.  
 Trinitro-dianilinophenylessig-säureäthylester 476.  
 — dimethylaminobenzoe-säure 447.  
 — dimethylaminodimethyl-aminobenzylbenzophenon 124.  
 Trinitrodiphenylamin-carbon-säure 329, 393, 429.  
 — carbonsäureäthylester 329.  
 — carbonsäureamid 330.  
 — carbonsäurechlorid 329.  
 — sulfonsäure 700.  
 Trinitromethyl-anthranil-säurenitril 383.  
 — diphenylaminocarbonsäure 381, 482.  
 Trinitrooxydiphenylamin-car-bonsäure 579, 586.  
 — sulfonsäure 810.  
 Trinitrophenyl- s. Pikryl-  
 Trioxo-Verbindungen, Amino-derivate der 231.  
 Trioxyäthylaminocanthra-chinon 295, 296.  
 Trioxyamino-anthracen 266.  
 — anthracensulfonsäure 870.  
 — anthrachinon 294, 295, 296.  
 — benzoessäureäthylester 639.  
 — isophthalsäurediäthylester 645.  
 Trioxyanilino-acetophenon 283.  
 — anthracen 266.  
 — chinon 294.  
 Trioxy-benzylaminobenzoe-säure 431.  
 — bisdimethylaminofuchson 293.  
 — diaminocanthron 284.  
 — diaminobenzoesäureäthyl-ester 640.  
 — dimethylaminoceto-phenon 282.  
 — methylaminocanthrachinon 295, 296.  
 — methylanilinoacetophenon 283.  
 — phenetidinoacetophenon 283.  
 Triphenacylamin, Trioxim des 54.  
 Triphenylamin-carbonsäure 330.  
 — trisulfonsäure 705.  
 Triphenyliminodisessigsäure 474.  
 Tris- s. auch Tri-  
 Tris-benzoyläthylamin 62.  
 — cyanbenzylamin 484, 489.  
 — diäthylaminodibenzoyl-benzol 229.  
 Trisdimethylaminobenzal-aminotriphenylmethan 35.

- Trisdimethylamino-benzal-  
paraleukanilin 35.  
— dibenzoylbenzol 229.  
— hydrobenzamid 35.  
— phenylbenzofurandihydrid  
246.  
— phenylphthalan 246.  
— triphenylessigsäure 548.  
— triphenylmethansulfon-  
säure 773, 775.  
Trisnitrobenzalaminomethyl-  
triphenylessigsäurenitril  
550.  
Trisoxysulfonaphthylguanidin  
827.  
Triisulfonanilino-triphenyl-  
carbinol 706.  
— methan 706.  
Trisulfophenyl-paraleuk-  
anilin 705.  
— paracosanilin 705.  
Trisulfonsäuren, Amino-  
derivate der 799.  
Tyrosin 605, 621.  
Tyrosin-äthylester 612.  
— amid 612.  
— methylester 612.  
— sulfonsäure 882.  
Tyrosylglycinäthylester 612.

## U.

- Undecylharnstoff 935.  
Ureido- s. auch Aminoform-  
amino-  
Ureido-äthylidenacetophenon  
73.  
— anissäure 597.  
— benzalpropionsäure 525.  
— benzamid 407.  
— benzoesäure 345, 402, 434.  
— benzoesäureäthylester 406.  
— benzoesäurecarboxy-  
methylanilid 407.  
— benzoesäuremethylester  
406, 434.  
— benzolsulfonsäure 704.  
— benzolsulfonsäureureid  
683.  
— benzonitril 347, 407.  
— campher 14.  
— campheroxim 15.  
— campherylidencisigsäure  
647.  
— cyclohexanecarbonsäure-  
äthylester 301.  
— hexahydrobenzoesäure-  
äthylester 301.  
— hippursäure 407.  
— hydrindon 72.

- Ureido-hydrozimtsäure 494; s.  
auch Aminoformylphenyl-  
alanin.  
— naphthalinsulfonsäure-  
ureid 758, 766.  
— naphtholsulfonsäure 825.  
— oxyphenylpropionsäure  
615.  
— phenylessigsäure 457, 471.  
— phenylessigsäureäthylester  
471.  
— phenylessigsäureamid 471.  
— phenylessigsäurenitril 472.  
— phenylpropionsäure 494,  
502.  
— phenylvinylelessigsäure 525.  
— propiophenon 60, 62.  
— salicylsäure 578, 584.  
— styrylpropionsäure 529.  
— tetramethylcyclopentan-  
carbonsäure 308.  
— tolylpropionsäure 512.  
— zimtsäure 519.

## V.

- Vanillal-aminoacetophenon  
48.  
— aminobenzoessäure 335,  
432.  
— anthranilsäure 335.  
Verbindung  $C_8H_4O_2N_4$  232.  
—  $C_8H_4N_2S_2$  232.  
—  $(C_8H_4O_2N_2)_x$  388.  
—  $C_8H_{11}O_2N_2$  300.  
—  $C_8H_{11}ON_2$  300.  
—  $C_8H_9O_2NS$  701.  
—  $C_8H_9O_2N_2$  672.  
—  $C_8H_9O_2N_2$  305.  
—  $C_8H_9O_2NS$  332.  
—  $C_8H_{10}O_2$  388.  
—  $(C_8H_9ON_2)_x$  321.  
—  $(C_8H_9ON)_x$  96.  
—  $C_8H_{11}ON$  308.  
—  $C_8H_{17}O_2N$  18.  
—  $C_{11}H_{11}O_2NS$  742.  
—  $C_{11}H_{11}ONS$  15.  
—  $C_{11}H_{11}O_2$  388.  
—  $C_{11}H_{13}ON$  43.  
—  $C_{11}H_{11}ON$  135.  
—  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  551.  
—  $C_{11}H_9O_2ClBr$  240.  
—  $C_{11}H_{13}O_2N_2S$  713.  
—  $C_{11}H_{13}ON$  399.  
—  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  649.  
—  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  300.  
—  $C_{11}H_{13}O_2NS$  394.  
—  $C_{11}H_{13}O_2N_2$  91.  
—  $C_{11}H_{14}O_2N_2S$  206, 214.

Verbindung  $(C_{17}H_{10}O_2N_2)_x$  571.

- $C_{17}H_{14}O_2N_2$  409.  
—  $C_{18}H_{14}O_2N_2$  139.  
—  $C_{18}H_{20}N_2S_2$  33.  
—  $C_{20}H_{15}ON_2$  135.  
—  $C_{20}H_{14}O_2N_2S$  822.  
—  $C_{21}H_{20}O_2N_2$  317.  
—  $C_{21}H_{18}O_2N_2$  317.  
—  $C_{22}H_{20}ONBr$  108.  
—  $C_{22}H_{20}ON$  175.  
—  $C_{22}H_{20}O_2N_2$  654.  
—  $C_{24}H_{21}N$  136.  
—  $C_{24}H_{17}O_2N_2$  404.  
—  $C_{24}H_{20}O_2N_2$  485.  
—  $C_{24}H_{21}O_2N_2$  677.  
—  $C_{24}H_{21}O_2N_2Cl$  54.  
—  $C_{24}H_{20}O_2N_2Cl$  54.  
—  $C_{24}H_{24}O_2N_2$  317.  
—  $C_{25}H_{41}O_2N_2$  552.  
—  $C_{25}H_{23}O_2N_2$  485.  
—  $C_{25}H_{19}O_2N_2S$  876.  
—  $C_{25}H_{23}O_2N_2$  96.  
—  $C_{25}H_{23}O_2N_2S$  770.  
—  $C_{25}H_{23}O_2N_2S_4$  795.  
—  $C_{25}H_{23}O_2$  228.  
—  $C_{25}H_{20}O_2N_2$  317.  
—  $C_{25}H_{20}O_2N_2$  658.  
—  $C_{25}H_{20}O_{10}N_2$  657.  
—  $C_{25}H_{27}N_2$  335.  
—  $C_{25}H_{20}O_2N_2Cl$  519.  
—  $C_{25}H_{20}O_2N_2$  395.  
—  $C_{25}H_{20}O_2N_2Br$  134.  
—  $C_{25}H_{23}O_2N_2$  395.  
—  $C_{45}H_{23}O_2N_4$  657.

## W.

Wollgrün 91.

## X.

- Xylengelb 698.  
Xylidino-acetophenon 53.  
— benzaminobenzoessäure  
449.  
— benzoessäure 331.  
— butyrophenon 65.  
— chinizarin 289.  
— phenylessigsäureäthyl-  
ester 468.  
— propiophenon 61.  
Xyl- s. Dimethylphenyl-  
Xylylen-bisaminobenzo-  
säure 356.  
— dianthranilsäure 356.  
Xylyliden- s. Methylbenzal.

## Z.

Zimtaldehydsemicarbazon  
935.

(Siehe auch die Verzeichnisse am Schluß der früheren Bände.)

**Zu Band I.**

„ 846 „ 24 v. u. streiche: „Liefert mit Phenylhydrazin Phenylglycerosazon“.

**Zu Band II.**

„ 269 „ 22—23 v. o. streiche: „Beryllium-acetat-butyrat  $\text{OBe}_4(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_4$   
 $(\text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2)_4$  (TANATAR, KUROWSKI, Ж. 89, 939; C. 1908 I,  
 102). —“

„ 464 „ 31 v. u. schalte ein: „Bei der Oxydation mit Chromsäure entsteht Azelinsäure (EDMON, Soc. 73, 631).“

„ 582 „ 11 v. u. statt: „Malonsäuremonamidoxim“ lies: „Malonsäure-amid-hydroxylamid (vgl. PICKARD, ALLEN, BOWDLER, CARTER, *Soc. Sci.* 1964)“.

„ 590 „ 4—3 v. u. streiche den Satz: „Durch Einwirkung . . . . . Schuff, A. 321, 361).“

„ 591 Zeile 2 v. o. statt: „ $\text{CuC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ “ Grüner Niederschlag (M.; SCH.)“ lies:  
„ $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3)_2$ “ (M.)“

„ 591 „ 11 v. u. streiche: „=  $[\text{HO} \cdot \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{NH} \cdot \text{OH}) : \text{N} \cdot \text{O}]_n \text{Cu}$ “.

„ 642 „ 27 v. o. nach: „B. 33, 494“ schalte ein: „; vgl. STOLZ, B. 33, 3274; FLORENZ, J. pr. [2] 74, 304“.

## Zu Band III.

- Seite 71 Zeile 28 v. o. statt: „DACCOCO“ lies: „PELLIZZARI, CUNEO“.  
 „ 244 „ 4—3 v. u. streiche die Angabe: „, für die zweite Stufe  $k_2$ :  $3,3 \times 10^{-5}$  (WEG-  
 SCHNEIDER, *M.* 23, 624, 635)“.  
 „ 612 „ 22 v. u. statt: „Ch. I. 26“ lies: „Ch. Z. 26“.

## Zu Band IV.

- Seite 200 zwischen Zeile 4 und 5 v. o. schalte ein: „N-n-Undecyl-harnstoff  $C_{11}H_{25}ON_2 =$   
 $CH_3 \cdot [CH_2]_{10} \cdot CH_2 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B. Aus salzsaurem prim.  
 n-Undecylamin in Alkohol und Kaliumcyanat in Wasser  
 (JEFFREYS, *Am.* 23, 34). — Prismen (aus Alkohol). F: 110°.“  
 „ 331 Zeile 4 v. u. statt: „ $C_{11}H_{25}O_2N_2$ “ lies: „ $C_{11}H_{24}O_2N_2$ “.

## Zu Band V.

- Seite 352 Zeile 12 v. o. nach: „Schwefelammonium“ füge hinzu: „und etwas Wasser“.  
 „ 361 „ 14 v. u. statt: „A. 148, 10“ lies: „A. 148, 10“.  
 „ 492 „ 9 v. o. vor: „206° (korr.)“ füge ein: „Kp.“.

## Zu Band VI.

- Seite 287 Zeile 16 v. u. streiche: „+  $1\frac{1}{2}H_2O$ “.  
 „ 314 „ 26 v. o. statt: „Glykolsäure“ lies: „Glyoxylsäure“.  
 „ 350 „ 5 v. o. statt: „ $D_m^2 = 1,0477$ “ lies: „ $D_m^2 = 1,0447$ “.  
 „ 584 „ 10 v. o. statt: „SENDERENS“ lies: „MAILHE“.  
 „ 771 „ 28 v. o. statt: „3,4-Dioxy-benzophenon“ lies: „3,4-Dimethoxy-aceto-  
 phenon“.  
 „ 798 „ 21—18 v. u. der Passus: „Beim Erhitzen . . . 17, 2615.“ gehört hinter die  
 Überschrift des ihm folgenden Absatzes: „Einwirkung  
 von salpetriger Säure und von Salpetersäure.“  
 „ 816 „ 15 v. o. statt: „Eurisol“ lies: „Euresol“.  
 „ 816 „ 16 v. o. statt: „FRÄNKEL, . . . S. 778“ lies: „P. C. H. 39, 508“.  
 „ 926 „ 31 v. o. statt: „Kp.: 56°“ lies: „Kp.: 156°“.  
 „ 992 „ 27 v. u. statt: „Diphenyl“ lies: „4,4'-Dioxy-diphenyl“.  
 „ 1078 „ 26 v. u. statt: „1 Tl. Brom“ lies: „10 Tle. Brom“.  
 „ 1079 „ 12 u. 17 v. o. statt: „ $C_6H_5O_2Br_4$ “ lies: „ $C_6H_5O_2Br_4$ “.  
 „ 1091 zwischen Zeile 18 und 19 v. u. schalte ein den Artikel Tris-[2,4-dimethoxy-  
 phenyl]-sulfoniumchlorid von Seite 1092 Zeile 18—23 v. o.  
 „ 1276 Spalte 3 Zeile 7 v. u. statt: „ $C_6H_5O_2Br_4$ “ lies: „ $C_6H_5O_2Br_4$ “.

## Zu Band VII.

- Seite 79 Zeile 14 v. o. statt: „B. 28, 1960“ lies: „A. 277, 124“.  
 „ 117 „ 24 v. u. }  
 „ 118 „ 23, 32, 40 v. o. } statt: „R. A. L. [4] 2,“ lies: „R. A. L. [4] 2 I,“.  
 „ 122 „ 29 v. u. }  
 „ 231 „ 22 und 23 v. o. statt: „-isovaleriansäure“ lies: „-n-valeriansäure“,  
 statt: „ $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH(CH_3)$ “ lies:  
 „ $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_3$ “ und statt:  
 „isovaleriansäure“ lies: „-n-valeriansäure“.  
 „ 273 „ 2 v. u. nach: „Schwefelammonium“ füge hinzu: „und etwas Wasser“.  
 „ 357 zwischen Zeile 30 und 31 v. o. schalte ein:  
 „Zimtaldehyd-semicarbazon, 1-Cinnamal-semicar-  
 bazid  $C_{15}H_{17}ON_2 = C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot CH : N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2$ . B.  
 Aus Zimtaldehyd in Alkohol und salzsaurem Semicarbazid  
 in Wasser (YOUNG, WITHAM, *Soc.* 77, 230). — Blättchen  
 (aus siedendem Wasser). F: 215—216°. Leicht löslich in  
 warmem Alkohol, schwer in Äther.“  
 „ 365 „ 26 v. o. statt: „Diphenylketon“ lies: „Diphenylketen“.  
 „ 379 „ 27 v. o. statt: „Kp: 176—178°“ lies: „Kp.: 176—178°“.  
 „ 393 „ 14 v. u. statt: „Äther“ lies: „Alkohol“.  
 „ 428 „ 18 v. u. statt: „x.x“ lies: „x.x“.



- Seite 428 Zeile 17—16 v. u. statt: „3'-Brom-4-amino-x.x-dinitro-benzophenon“ lies:  
 „3'-Brom-x.x'-dinitro-4-amino-benzophenon“.
- „ 442 „ 3 v. u. statt: „Syst. No. 3036“ lies: „Syst. No. 1877“.
- „ 614 „ 23 v. o. statt: „B. 23, 2794“ lies: „B. 18, 467“.
- „ 631 „ 11 v. o. statt: „Benzylphenylhydrazin“ lies: „Benzoylphenylhydrazin“.
- „ 635 „ 6 v. u. statt: „in alkoholisch-essigsaurer Lösung“ lies: „in Alkohol-Essig-ester“.
- „ 651 „ 31 v. o. statt: „-sulfonsäure-(5)“ lies: „-sulfonsäure-(4)“.
- „ 668 „ 15 v. o. statt: „3 Mol.-Gew.“ lies: „ $1\frac{1}{2}$  Mol.-Gew.“.
- „ 945 Spalte 1, Zeile 5 v. u. statt: „430“ lies: „225“.
- „ 953 Zeile 7 und 6 v. u. sind zu streichen.

## Zu Band VIII.

- Seite 275 Zeile 26 v. o. statt: „cumaron“ lies: „Cumaran“.
- „ 309 „ 26 v. o. streiche: „mit Anilin zu der entsprechenden Anilinoverbindung (Mx., B. 18, 472)“.
- „ 344 „ 3—5 v. o. sind zu streichen.
- „ 391 „ 28 v. o. statt: „Natrium und“ lies: „Natriumamalgam und Eisessig in“.
- „ 504 „ 14 v. o. statt: „Syst. No. 2065“ lies: „Syst. No. 2005“.

## Zu Band IX.

- Seite 192 Zeile 10 v. u. statt: „178“ lies: „126“.
- „ 389 „ 30 v. o. statt: „B. 18, 290“ lies: „R. 18, 290“.
- „ 792 „ 30 v. o. statt: „4 g“ lies: „4 kg“.
- „ 879 „ 26 v. o. statt: „20,5“ lies: „205“.

## Zu Band X.

- Seite 349 Anm. 1 statt: „B. 44, 1620“ lies: „B. 44, 1860“.
- „ 981 Zeile 4 v. u. statt: „Syst. No. 2049“ lies: „Syst. No. 2055“.
- „ 989 „ 7—5 v. u. sind zu streichen.

## Zu Band XI.

- Seite 155 Textzeile 2 v. u. zwischen: „KOPF,“ und: „Frdl.“ schalte ein: „D. R. P. 40571“.
- „ 212 Anm. 1 } statt: „*Helv. chim. Acta* 7“ lies: „*Helv. chim. Acta* 6“.
- „ 213 „ 1 }
- „ 289 Zeile 10 v. u. statt: „D. R. P. 44079“ lies: „D. R. P. 44070“.

## Zu Band XII.

- Seite 144 Zeile 7 und 8 v. o. statt: „ein Gemisch von Dimethylanilin-m- und p-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (BOHN, Priv.-Mitt.; vgl. JUNGHARN, *Ch. I.* 26, 58)“ lies: „Dimethylanilin-p-sulfonsäure (Syst. No. 1923) (JUNGHARN, *Ch. I.* 26, 58)“.
- „ 403 zwischen Zeile 22 und 23 v. o. schalte ein:  
 „N-Phenyl-thioharnstoff-N'-carbonsäure-[2-methoxy-phenyl]-ester, a-Phenyl-monothioallophan-säure-[2-methoxy-phenyl]-ester  $C_{15}H_{15}O_2N_2S = C_6H_4 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot O \cdot CH_3$ . B. Aus N-Phenyl-N'-acetylthioharnstoff und Chlorameisensäure-[2-methoxy-phenyl]-ester (DORAN, DIXON, *Soc.* 87, 343). — F: 154—155°.“
- „ 421 Zeile 16—17 v. o. statt: „Persulfocycansäure (Syst. No. 4560)“ lies: „Isopersulfocycansäure (Xanthanwasserstoff, Syst. No. 4445)“.
- „ 424 „ 6 v. u. statt: „Persulfocycansäure (Syst. No. 4560)“ lies: „Isopersulfocycansäure (Xanthanwasserstoff, Syst. No. 4445)“.
- „ 845 „ 18 v. o. statt: „(K.)“ lies: „(R.)“.
- „ 1093 „ 14 v. o. statt: „ $[\alpha]_D^{25}$ : —39,72°“ lies: „ $\alpha_D^{25}$ : —39,72° (l = 1 dm)“.
- „ 1112 „ 22 v. u. statt: „190°“ lies: „195°“.
- „ 1112 „ 19 v. u. statt: „222°“ lies: „220°“.

## Zu Band XIII.

- Seite 105 Zeile 21 v. o. statt: „180°“ lies: „etwa 130°“.  
 „ 338 „ 1 v. u. hinter: „durch Erwärmen“ schalte ein: „mit Salzsäure und“.  
 „ 435 „ 5 v. u. statt: „-sulfonsäure-(?)“ lies: „-sulfonsäure-(2)“.  
 „ 448 „ 11 v. u. statt: „Benzin“ lies: „Benzol“.  
 „ 449 „ 24 und 25 v. o. statt: „Benzin“ lies: „Benzol“.  
 „ 525 „ 26 v. u. statt: „Soc. 19“ lies: „Soc. 91“.  
 „ 665 „ 6 v. u. statt: „B. 19, 248“ lies: „B. 19, 2483“.  
 „ 699 „ 30 v. o. statt: „Höchster Farbw.“ lies: „BAYER & Co.“  
 „ 699 „ 32 v. o. statt: „Hö. F.“ lies: „BAY. & Co.“  
 „ 885 Spalte 2, Zeile 16 v. u. statt: „— isopropylphenylphenylen“ lies: „— isopropylbenzylphenylen“.

## Zu Band XIV.

- Seite 39 Zeile 5 v. u. nach: „170°“ füge hinzu: „und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Soda“.  
 „ 66 zwischen Zeile 9 und 8 v. u. schalte ein:  
 „,α-Benzamidino-isobutyrophenon, N-[α,α-Dimethyl-phenacyl]-benzamidin  $C_{17}H_{15}ON_2 = C_6H_5 \cdot CO \cdot C(CH_3)_2 \cdot NH \cdot C(:NH) \cdot C_6H_5$ . B. Aus α-Brom-isobutyrophenon und Benzamidin in siedendem Chloroform (KUNCKELL, B. 34, 641). — Krystalle (aus verd. Alkohol). F: 175°. Löslich in Alkohol und Benzol.“  
 „ 219 Zeile 1 v. o. nach: „550)“ schalte ein: „1.4.5.8-Tetra-p-toluidino-anthrachinon entsteht auch beim Erhitzen von 1.4.5.8-Tetraamino-anthrachinon mit p-Toluidin, Zinnchlorür und Borsäure auf dem Wasserbade (Höchster Farbw., D. R. P. 172464; *Frdl.* 8, 316).“
-

**Druck der Universitätsdruckerei H. Stürts A. G., Würzburg.**





**Indian Agricultural Research Institute (Pusa)**  
**LIBRARY, NEW DELHI-110012**

This book can be issued on or before .....

Return Date	Return Date